ARLINDO JORGE SÁ DE BEGONHA

METEORIZAÇÃO DO GRANITO E DETERIORAÇÃO DA PEDRA EM MONUMENTOS E EDIFÍCIOS DA CIDADE DO PORTO

UNIVERSIDADE DO MINHO
BRAGA, 1997

ARLINDO JORGE SÁ DE BEGONHA

METEORIZAÇÃO DO GRANITO E DETERIORAÇÃO DA PEDRA EM MONUMENTOS E EDIFÍCIOS DA CIDADE DO PORTO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
UNIVERSIDADE DO MINHO PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONHECIMENTO GEOLOGIA

Nº 15376
29 / 12 / 97

UNIVERSIDADE DO MINHO
BRAGA, 1997

Aos meus Pais

AGRADECIMENTOS

Ao terminar este trabalho, desejo expressar o meu reconhecimento às pessoas ou entidades, que das mais variadas formas contribuíram para que fossem atingidos os objectivos propostos.

Em particular desejo agradecer:

- À Professora Doutora Maria Amália Sequeira Braga, sob cuja orientação decorreu a realização deste trabalho, pelos seus ensinamentos e rigor científico, empenho, amizade, apoio entusiástico constante e facilidades concedidas nos estágios efectuados em Sevilha e Estrasburgo, bem como nos contactos com vários especialistas e na execução de análises.

- Ao Professor Doutor Júlio Barreiros Martins, co-orientador desta dissertação, pelo apoio e facilidades concedidas.

- À Professora Doutora Madalena Teles pela sua profunda amizade, permanente disponibilidade e estímulo, ensinamentos e colaboração.

- Ao Doutor Daniel Jeannette, Director do Laboratoire de Pétrophysique do Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg, pelos conhecimentos transmitidos, apoio manifestado e facilidades concedidas na utilização incondicional de todas as técnicas implementadas.

- Aos Doutores José Luis Pérez Rodríguez e Miguel Vargas todo o apoio e facilidades dispensadas no estágio realizado no Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.

- Ao Doutor Fernando Gomes da Silva pela colaboração amiga e pela execução das análises de águas das chuvas.

- Aos Doutores Claude Hammecker e Jean Pierre Sizun o meu sincero reconhecimento pela sua amizade, ensinamentos transmitidos e apoio na execução dos ensaios petrofísicos realizados em Estrasburgo.

- Ao Dr. António Azevedo pela amizade e cuidado inexcedível na execução de todos os difractogramas de raios X.

- À Senhora D. Maria Teresa Pinto pela amizade e ajuda constante e indispensável nas campanhas de recolha de amostras.

- Às Senhoras D. Judite Costa e Gérardine Schramm, ao Dr. Fernando Dias e aos Senhores Afonso Pinto, Manuel Carvalho, Ricardo Guedes e José Luís Nunes o cuidado prestado na preparação e execução de diversos ensaios e apoio informático.

- Ao Dr. António Baltar Leite pela colaboração amiga, estímulo dispensado e correcção atenta do texto em Português e Alemão.

- À Drª. Cecília Vieira de Castro pelo empenho e elegância de escrita na versão em francês do resumo, à Drª. Susana Maria Begonha pela ajuda na versão em inglês e ao Professor Doutor João Pires da Fonseca pela revisão da versão em Alemão.

- Ao Arq. Luís Aguiar Branco pelos magníficos desenhos da estátua de Hipócrates.

- À Professora Doutora Maria Angeles Vicente, coordenadora do projecto STEP-CT90-0101, no qual este trabalho se inseriu, pela colaboração dada.

- Aos Professores Doutores Conceição Alvim Ferraz, Maria Ângela Almeida, Noémia Sampaio, Aquiles de Barros e Joaquim Jaime Ferreira Alves e aos Doutores Ascensão Trancoso, Carlos Sá e João Seabra e Barros pelos esclarecimentos e apoio dispensados.

- A todos os colegas do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho e em especial ao Professor Doutor José Brilha, Eng. Carlos Alves e Dr. Alberto Lima, pela simpatia com que me receberam, ajuda e ensinamentos.

- A todos os colegas da Secção de Materiais de Construção, particularmente aos Engs. Joaquim Mateus Gomes, Mário Genésio e Luís Juvandes pelo espírito de camaradagem e ajuda na informática.

- Aos Coordenadores da Secção de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e à Directora do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, Professores Doutores Joaquim Sampaio, Raúl Pinheiro Torres e Graciete Dias, todo o apoio incondicional concedido na preparação do doutoramento.

- À Direcção do Hospital de Santo António e em particular ao Eng. José Baptista, Director dos Serviços de Instalações e Equipamento, todo o entusiasmo e colaboração prestada nas campanhas de recolha de amostras.

- À Santa Casa da Misericórdia do Porto e, em especial, à Drª. Maria Alice Azevedo, o apoio prestado na pesquisa bibliográfica efectuada no Arquivo Histórico.

- À Direcção Geral dos Edifícios e Monumentos Nacionais e, em especial à Arqª. Maria do Rosário Moura, a colaboração prestada.

- À Direcção Regional do Ambiente e Recursos Naturais do Norte e, sobretudo à Engª. Ana Paula Carneiro da Comissão de Gestão do Ar da Área do Porto, pela colaboração facultada.

- Ao Laboratório de Geotecnia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e, em particular ao seu director, Professor Doutor António Silva Cardoso, pelo apoio na execução dos ensaios de caracterização geotécnica.

- Ao Laboratório de Estruturas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e, em particular ao seu director, Professor Doutor Joaquim Figueiras, pelas facilidades concedidas na realização dos ensaios de compressão uniaxial.

- Ao Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e, sobretudo ao seu director, Professor Doutor Manuel João Lemos de Sousa, pela colaboração prestada.

- À Venerável Ordem Terceira do Carmo pela autorização concedida para a recolha de amostras.

- À Junta Nacional de Investigação Científica e à Embaixada de França pela concessão da bolsa de curta duração que permitiu a realização do estágio em Estrasburgo.

Desejo ainda agradecer ao Laboratório de Ensaio de Materiais de Construção, ao Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho e à Comissão Europeia através do programa STEP toda a ajuda financeira necessária para realizar este projecto.

RESUMO

O tema de investigação deste trabalho inscreve-se no domínio do estudo das degradações em monumentos graníticos, mais especificamente os construídos com o granito do Porto.

A considerável espessura dos perfis de meteorização do granito do Porto desde sempre tornou difícil a acessibilidade e extracção da rocha sã, o que aliado à sua elevada dureza, conduziu à utilização sistemática de pedras de rocha meteorizada nos monumentos. No presente trabalho realizou-se o estudo da meteorização do granito do Porto, verificando-se que esta é essencialmente esquelética, constituindo a caulinite e a gibsite os produtos finais do processo de meteorização. Os resultados obtidos nos ensaios de determinação da porosidade, densidade aparente, velocidade de propagação dos ultra-sons, resistência à compressão uniaxial, módulo de elasticidade e extensão na rotura permitiram mostrar a variação destas propriedades em função do grau de meteorização da rocha e calcular as correlações entre as diferentes propriedades.

Estudaram-se as composições mineralógica e química das rochas sã e meteorizada bem como as das deteriorações nos monumentos, recorrendo-se a diversas técnicas experimentais, designadamente microscopia óptica, difracção dos raios X, microscopia electrónica de varrimento, espectrofotometria de infravermelhos, cromatografia iónica e espectrometrias de emissão-plasma e de absorção atómica. Para o estudo do meio poroso do granito do Porto efectuaram-se ensaios de porosidade, porometria, absorção de água por capilaridade, evaporação e permeabilidade. Os resultados obtidos a partir destas técnicas mostraram que a utilização de pedras meteorizadas, caracterizadas por um meio poroso homogéneo e bem interligado, contribuiu decisivamente para o aumento da velocidade de decaimento da pedra, sobretudo no presente século com o aumento da poluição atmosférica e a consequente acidificação e modificação na composição das águas da chuva. Os ensaios de evaporação evidenciaram o comportamento distinto entre as pedras afectadas por desagregação granular e por placas. No Porto, a poluição atmosférica, a chuva, a proximidade do Atlântico e as argamassas de cimento Portland constituem as principais fontes dos sais solúveis e das cinzas volantes ou outros aerossóis responsáveis pela génese das deteriorações da pedra. Os ciclos de dissolução e cristalização dos sais solúveis são a principal causa directa da origem das patologias. O granito não interactua quimicamente com os sais solúveis, possibilitando apenas o seu transporte e cristalização no interior da rede porosa ou na superfície das pedras.

A evolução nos últimos anos dos elevados índices de poluição do ar na cidade do Porto e, o emprego generalizado de materiais agressivos como argamassas de cimento Portland em trabalhos antigos e recentes de conservação e restauro de muitos monumentos e edifícios da cidade não parecem apontar para uma diminuição gradual da velocidade de decaimento da pedra, mas para a sua aceleração, sendo pois urgente implementar as medidas que impeçam a inexorável destruição do património edificado da cidade.

ABSTRACT

The purpose of this work is the study of stone decay in granitic monuments, specially those built with the Oporto granite.

The great thickness of the weathering profiles of the Oporto granite has always made difficult the use of the fresh rock. Stones of weathered rock were indeed systematically used in the monuments, since the exploitation and workability of the hard fresh rock was very difficult. In the present work, the study of the weathering process of the Oporto granite showed that it is basically a skeletal phenomenon, in which kaolinite and gibbsite are the final weathering products. The results of porosity, dry bulk density, ultrasonic velocity, uniaxial compressive strength, modulus of elasticity and strain in rupture showed the variation of these properties versus the weathering degree of the granite, allowing the determination of the correlations between these physical properties.

Optical microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectrophotometry, ionic chromatography, and plasma and atomic absorption spectrometry tests were used in order to characterize mineralogically and chemically the fresh and weathered rock as well as the stone pathologies in the monuments. Porosity, porosimetry, water absorption by capillarity, evaporation and permeability tests were carried out to study the porous media of the Oporto granite. The results of these tests showed that the weathered stones used in the monuments, characterized by a homogeneous and well interconnected porous network, decisively increased the rate of stone decay, specially in the present century by the impact of the atmospheric pollution and the consequent acidification and change in the composition of rain water. The evaporation tests showed the distinct behaviour between stones affected by granular disintegration and those affected by plates. In Oporto, air pollution, rain, the proximity of the Atlantic Ocean and the common use of Portland cement mortars are the most important sources of the soluble salts and fly ashes or other aerosol particles responsible for the genesis of stone deteriorations. Dissolution and crystallization cycles of the minerals of soluble salts are the direct cause of the formation of the pathologies. The Oporto granite does not interact chemically with the soluble salts, but it only allows their transfer and crystallization inside the porous network or on the surface of the stones.

The evolution of air pollution levels in Oporto in the last years and, the indiscriminate use of aggressive materials like Portland cement mortars in old and recent conservation and restoration works in many monuments and buildings do not seem to indicate the gradual decrease in the rate of stone degradation, but, on the contrary, to its acceleration. Therefore, it is urgent to establish the necessary measures that could prevent the relentless destruction of the cultural heritage of Oporto.

RESUME

Le domaine de recherche de l' étude présente s' inscrit dans le cadre de l' analyse des dégradations de monuments granitiques, plus spécifiquement de ceux qui ont été construits en granite de Porto.

L' épaisseur considérable des profils d' altération du granite de Porto a, depuis toujours, rendu difficile l' accessibilité et l' extraction de la roche saine. Cet aspect, associé à sa dureté élevée, a conduit à la mise en oeuvre systématique de pierres de roche altérée sur les monuments. L' étude présente a procédé à une analyse de l' altération météorique du granite de Porto, ayant conclu que celle-ci est essentiellement squelettique, la kaolinite et la gibbsite étant les produits finaux du processus d' altération météorique. Les résultats obtenus lors des essais de détermination de la porosité, densité apparente, vitesse des ultra-sons, résistance à la compression uniaxiale, module d' élasticité et extension de rupture ont permis de mettre en relief la variation de ces propriétés en fonction du degré d' altération météorique de la roche et de calculer les corrélations entre les différentes propriétés.

On a étudié les compositions minéralogique et chimique de la roche saine et altérée et des détériorations des monuments, tout en ayant recours à plusieurs techniques expérimentales, notamment microscopie optique, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectrophotométrie d' infrarouges, chromatographie ionique et spectrométries d' émission-plasme et d' absorption atomique. Afin d' étudier le milieu poreux du granite de Porto on a effectué des essais de porosité, porosimétrie, absorption d' eau par capillarité, évaporation et perméabilité. Les résultats obtenus au moyen de ces techniques ont montré que la mise en oeuvre de pierres altérées, se caractérisant par un milieu poreux homogène et étroitement interconnecté, a contribué de façon décisive à augmenter la vitesse de détérioration de la pierre, surtout au cours du siècle présent avec une pollution de l' air croissante et l' acidification et modification consécutives de la composition des eaux de pluie. Les essais d' évaporation ont mis en évidence la différence de comportement entre les pierres atteintes de désagrégation sableuse et de plaques. A Porto, la pollution de l' air, la pluie, la proximité de l' Atlantique et les mortiers de ciment Portland sont les sources principales des sels solubles et des cendres volantes ou autres aérosols responsables de la genèse des détériorations de la pierre. Les cycles de dissolution et de cristallisation des sels solubles sont la cause directe principale de l' origine des pathologies. Le granite n' interagit pas avec les sels solubles sur le plan chimique; il se limite à permettre son transport et cristallisation à l' intérieur du réseau poreux ou à la surface des pierres.

L' évolution des taux de pollution de l' air élevés à Porto au cours des dernières années et l' usage généralisé de matériaux agressifs, comme les mortiers de ciment Portland, dans des travaux anciens et récents de conservation et de restauration de plusieurs monuments et bâtiments dans la ville ne semblent pas indiquer une diminution graduelle de la vitesse de détérioration de la pierre, mais plutôt son accélération. La mise en oeuvre de mesures qui empêchent la destruction inexorable du patrimoine édifié de la ville est donc de toute urgence.

ZUSAMMENFASSUNG

Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Steinzerfalls granitener Denkmäler ins besondere solcher, die mit dem Granit der Gegend von Porto erbaut sind.

Die größe Dicke der Verwitterungsprofile des Granits von Porto hat es stets sehr schwer gemacht, unverwitterte Steine zu verwenden. In der Tat, wurden daher systematisch Steine von schon verwitterten Felsen für die Denkmäler gewonnen, weil das Brechen und die Verarbeitung des harten unverwitterter Felses sehr schwierig war. Bei der vorliegenden Arbeit ergab die Untersuchung des Verwitterungsprozesses des Granits von Porto, daβ es sich wesentlich um eine Skelettiererscheinung handelt, in der Kaolinit und Hydrargillit die Endverwitterungsprodukte darstellen. Die resultierenden Ergebnisse an Porösität, Trockendichte, Ultraschallgeschwindigkeit, einachsige Drückfestigkeit und Elastizitätsmodul zeigen die Variationen dieser Eigenschaften im Hinblick auf den Grad der Verwitterung des Granits und gestatten es, die Korrelationen zwischen diesen physischen Eigenschaften zu bestimmen.

Optische Mikroskopie, Röntgenstrahlendiffraktion, Elektronenmikroskopie, Infrarotspektrophotometrie, Ionenchromatographie sowie Versuche mit Plasme und Atomaufnahmefähigkeitsspektrometrie wurden durchgefürht, um aus der Sicht der Mineralogie und auf chemische Weise den unverwitterten und den verwitterten Fels zu kennzeichen und die Pathologie der Steine in den Denkmälern zu ermitteln. Porösitäts-, Porösiometrie-, Wasseraufsaugungs- infolge von Kappilarität Verdunstungs- und Durchlässigkeitsversuche wurden durchgeführt, um das poröse Netz zu ermitteln, was die Granite von Porto betriefft. Es ergab sich aus diesen Versuchen, dass die in den Denkmälern verwendenten verwitterten Steine, Gekennzeichnet durch ein homogenes und unter sich verbundenes Netz, zweifellos den Grad an Steinzerfall erhöht haben, ins besondere im gegenwärtigen Jahrhundert durch die Wirkung der atmosphärischen Verschmutzung und die daraus folgende Versauerung und veränderten Zusammensetzung des Regenwassers. Die Verdunstungsversuche zeigten das verschiedene Verhalten von Steinen, die durch die Platten und Absandungen angegriffen werden. In Porto sind die Luftverschmutzung, der Regen, die Nähe des Atlantischen Ozeans und die häufige Verwendung von Mörteln aus Portlandzement die wichtigsten Gründe für das Entstehen von löslichen Salze und Flugaschen oder anderer Aerosol- Teilchen, die für das Entstehen der Steinschäden verantwortlich sind. Zykliche Auflösung und Kristallisation der Minerale der löslichen Salze sind die direkte Gründe für die Entstehung der Steinschäden. Der Granit von Porto reagiert nicht chemisch mit den löslichen Salzen, ermöglicht aber den Transport und Kristallisation im Inneren des porösen Netzes oder auf der Oberfläche der Steine.

Die Entwicklung der Luftverschmutzung in Porto während der letzten Jahre und die rücksichtslose Verwendung aggressiver Materialien wie die Mörteln aus Portlandzement bei alten sowie bei neuen erfolgten Bewahrungs- oder Restaurationsarbeiten an vielen Denkmälern und Gebäuden scheinen kein allmähliches Nachlassen des Steinzerfalls, sondern im Gegenteil dessen Beschleunigung zu erweisen. Es ist daher dringend nötig, dass baldmöglichst die nötigen Maβ nahmen ergreifen werden, um die sonst unabwendbare Zerstörung des kulturellen Erbes von Porto zu verhindern.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS I

RESUMO III
ABSTRACT IV
RESUME V
ZUSAMMENFASSUNG VI

ÍNDICE GERAL VII
ÍNDICE DE QUADROS XI
ÍNDICE DE FIGURAS XV
ÍNDICE DE SÍMBOLOS XXIII

INTRODUÇÃO GERAL 1
METODOLOGIA 5

CAPÍTULO 1 13
1.1 - INTRODUÇÃO 15
1.2 - AMOSTRAGEM 16
1.3 - CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA E QUÍMICA 18
1.3.1 - Estudo petrográfico e mineralógico 18
1.3.2 - Composição química e classificação químico-mineralógica 24
1.4 - METEORIZAÇÃO 27
1.4.1 - Características gerais dos perfis de meteorização do granito do Porto 28
1.4.2 - Petrografia da rocha meteorizada compacta (RMC) 29
1.4.3 . Petrografia das arenas com a estrutura original da rocha mãe conservada (AEC) 33
1.4.4 - Composição e variação mineralógica ao longo dos perfis de meteorização do granito do Porto 35
1.4.5 - Balanços geoquímicos 42
1.5 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS GEOTÉCNICAS DAS ARENAS COM ESTRUTURA CONSERVADA DO GRANITO DO PORTO 47
1.5.1 - Características gerais dos solos residuais 47
1.5.2 - Granulometria e limites de Atterberg das arenas do granito do Porto 48
1.6 - CONCLUSÕES 54

CAPÍTULO 2 57
2.1 - INTRODUÇÃO 59
2.2 - AMOSTRAGEM 65
2.3 - RESULTADOS 65
2.4 - CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO GRANITO DO PORTO 70
2.5 - CONCLUSÕES 76

CAPÍTULO 3 77
3.1 -- INTRODUÇÃO 79
3.2 - HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO 81
3.2.1 - Introdução 81
3.2.2 - Amostragem 89
3.2.3 - Descrição macroscópica das patologias 91
3.2.4 - Cartografia e localização das principais patologias 100
3.2.5 - Estudo petrográfico das patologias 115
3.2.6 - Estudo mineralógico das patologias 117
3.2.6.1 - Desagregação granular 117
3.2.6.2 - Placas 131
3.2.6.3 - Plaquetas 136
3.2.6.4 - Crostas negras 137
3.2.6.5 - Filmes negros 153
3.2.6.6 - Eflorescências 165
3.2.7 - Análises químicas de sais solúveis 175
3.2.8 - Estudo das argamassas 188
3.2.8.1 - Principais constituintes dos ligantes e das argamassas 188
3.2.8.2 - Propriedades das argamassas 194
3.2.8.3 - Reacções expansivas entre o cimento e os inertes nas argamassas de cimento Portland 197
3.2.8.4 - Deterioração das argamassas de cimento Portland 202
3.2.8.5 - Estudos de caracterização mineralógica e química das argamassas do Hospital de Santo António 206
3.3 - IGREJA DO CARMO 214
3.3.1 - Introdução 214
3.3.2 - Amostragem 216
3.3.3 - Descrição e localização das patologias 218
3.3.4 - Estudo mineralógico das patologias 219
3.4 - TORRE DOS CLÉRIGOS 222
3.4.1 - Introdução 222

3.4.2 - Amostragem 225
3.4.3 - Descrição e localização das patologias 225
3.4.4 - Estudo mineralógico das patologias 227
3.5 - CASA NA RUA DE S. ROQUE DA LAMEIRA Nº 2155 230
3.5.1 - Introdução 230
3.5.2 - Amostragem 230
3.5.3 - Descrição e localização das patologias 231
3.5.4 - Estudo mineralógico das patologias 234
3.6 - CONCLUSÕES 238

CAPÍTULO 4 245
4.1 - INTRODUÇÃO 247
4.2 - AMOSTRAGEM 248
4.3 - POROSIDADE 248
4.4 - POROMETRIA 253
4.5 - ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE 259
4.6 . EVAPORAÇÃO 272
4.7 - PERMEABILIDADE 282
4.8 - CONCLUSÕES 286

CAPÍTULO 5 289
5.1 - INTRODUÇÃO 291
5.2 - QUALIDADE DO AR NO PORTO 306
5.3 - ESTUDO DE CINZAS VOLANTES 310
5.4 - COMPOSIÇÃO DAS ÁGUAS DAS CHUVAS 316
5.5 - CONCLUSÕES 324

CONSIDERAÇÕES FINAIS 327

REFERÊNCIAS 337

ANEXO 387

ÍNDICE DE QUADROS

CAPÍTULO 1

Quadro 1.1 - Principais características das amostras utilizadas no estudo do granito do Porto. 17

Quadro 1.1 - Principais características das amostras utilizadas no estudo do granito do Porto (continuação). 18

Quadro 1.2 - Análises químicas ponderais de três amostras de rocha sã de granito do Porto e parâmetros químicos calculados. 24

Quadro 1.3 - Resultados ponderais da norma CIPW obtida a partir das análises químicas das amostras de rocha sã. 25

Quadro 1.4 - Semi-quantificação da fracção < 2 μm por DRX das amostras de rocha meteorizada compacta e de arenas com a estrutura conservada do granito do Porto. 36

Quadro 1.5 - Balanço isovolumétrico do granito do Porto relativo às amostras de rocha meteorizada compacta e às amostras de arenas com a estrutura conservada. 42

Quadro 1.6 - Características granulométricas e limites de Atterberg das arenas e sua classificação (ASTM D 2487-93). 49

CAPÍTULO 2

Quadro 2.1 - Classificação do grau de meteorização segundo o coeficiente de meteorização k (Iliev, 1966). 60

Quadro 2.2 - Correlações entre algumas propriedades físicas. Coeficientes de correlação (r). 62

Quadro 2.3 - Caracterização dos graus de meteorização dos granitos (Dearman e Irfan, 1978). 64

Quadro 2.4 - Características dos provetes cilíndricos ensaiados e sua referenciação relativamente às amostras a partir das quais foram obtidos. 66

Quadro 2.5 - Propriedades físicas do granito do Porto - resultados dos ensaios. 67

Quadro 2.6 - Propriedades físicas do granito do Porto - resultados estatísticos. 68

Quadro 2.7 - Expressões das correlações obtidas entre as propriedades físicas do granito do Porto. 70

CAPÍTULO 3

Quadro 3.1 - Minerais de sais solúveis identificados por DRX e por MEV-EDS em seis amostras de desagregação granular. 119

Quadro 3.2 - Pesos específicos, massas e volumes molares de alguns minerais de sais solúveis presentes em monumentos. 126

Quadro 3.3 - Número de amostras por fachada em que foi identificado o gesso por DRX. 132

Quadro 3.4 - Minerais de sais solúveis identificados por DRX e por MEV-EDS em sete amostras de placas e de material pulverulento. 133

Quadro 3.5 - Resultados percentuais das análises químicas das superfícies de filmes negros (FN), respectivos substratos graníticos (GS) e de crostas negras (CN) do Hospital de Santo António, obtidas por MEV-EDS. 157
Quadro 3.6 - Espessuras dos filmes negros obtidas por observação à lupa binocular. 160
Quadro 3.7 - Minerais de sais solúveis identificados por DRX e MEV-EDS nas amostras de eflorescências. 167
Quadro 3.8 - Resultados dos extractos solúveis de amostras deterioradas do Hospital de Santo António. 178
Quadro 3.9 - Médias e desvios padrão da condutividade, de alguns iões e do total de sais e, aumentos médios relativos à média das amostras de granito do Porto meteorizado e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António. 184
Quadro 3.10 - Principais componentes do clínquer e do cimento Portland (Sousa Coutinho, 1988; LNEC, 1996). 190
Quadro 3.11 - Resultados dos extractos solúveis de amostras de argamassas do Hospital de Santo António. 209
Quadro 3.12 - Espessuras dos filmes negros obtidas por observação à lupa binocular. 219
Quadro 3.13 - Espessuras dos filmes negros obtidas por observação à lupa binocular. 232
Quadro 3.14 - Resultados percentuais das análises químicas das superfícies de filmes negros (FN) e respectivos substratos graníticos (GS) da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155. 235

CAPÍTULO 4
Quadro 4.1 - Porosidades total (N_T) e livre às 48 horas (N_{48}) e coeficiente de Hirschwald (S_{48}) do granito do Porto - resultados estatísticos. 252
Quadro 4.2 - Resultados das análises de porometria com porosímetro de mercúrio. 255
Quadro 4.3 - Valores de N_T, N_{48}, S_{48}, B e A referentes a granitos. 262
Quadro 4.5 - Correlações de B em função de A, de B em função de A/N_{48} e, de A e B em função de N_{48} e de v. 265
Quadro 4.4 - Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade. 266
Quadro 4.6 - Resultados estatísticos do ensaio de absorção de água por capilaridade. 270
Quadro 4.7 - Comparação dos valores de N_{48} e do coeficiente de capilaridade B em granitos, grés e calcários. 271
Quadro 4.8 - Coeficientes de capilaridade B e A de amostras do Hospital de Santo António. 271
Quadro 4.9 - Variação da razão A/A' com a porosidade livre às 48 horas. 272
Quadro 4.10 - Resultados dos ensaios de evaporação em dezasseis provetes de granito do Porto, recolhidos no Hospital de Santo António. 279
Quadro 4.11 - Correlações de N_{48} e de A em função de t(Sc) e de B em função de Sc. 279
Quadro 4.12 - Médias e desvios padrão de q, Sc, t(Sc) e v* para cada tipo de provetes. 281

CAPÍTULO 5

Quadro 5.1 - Situação das estações de medida face aos valores limite em $\mu g \times m^{-3}$ (DRARNN, 1994, 1995, 1996, 1997). 308

Quadro 5.2 - Situação das estações de medida face aos valores guia em $\mu g \times m^{-3}$ (DRARNN, 1994, 1995, 1996, 1997). 309

Quadro 5.3 - Dimensão dos diâmetros das cinzas volantes: intervalos de variação, médias e desvios padrão. 311

Quadro 5.4 - Composições químicas das águas das chuvas e de escorrência recolhidas no Hospital de Santo António (Porto) e no Edifício do Largo do Paço (Braga). 317

ANEXO

Quadro 1 - Análises químicas das amostras P4.9, P4.3, P4.1, P4.10 e P4.11 do perfil de meteorização da Pedreira da Trindade. 389

Quadro 2 - Balanço geoquímico do perfil de meteorização da Pedreira da Trindade pelo método isovolumétrico. 389

Quadro 3 - Análises químicas das amostras P3.18, P3.1 e P3.4 do Perfil de meteorização 1 do Hospital de Santo António. 390

Quadro 4 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 1 do Hospital de Santo António pelo método isovolumétrico. 390

Quadro 5 - Análises químicas das amostras P3.18, P3.6 e P3.9 do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Santo António. 391

Quadro 6 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Santo António pelo método isovolumétrico. 391

Quadro 7 - Análises químicas das amostras SH4, SH12, SH13 e SH14 do Perfil de meteorização 3 do Hospital de Matosinhos. 392

Quadro 8 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 3 do Hospital de Matosinhos pelo método isovolumétrico. 392

Quadro 9 - Análises químicas das amostras FC-G7, FC-G23B, FC-G22 e FC-G21 do Perfil de meteorização 3 da Faculdade de Ciências. 393

Quadro 10 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 3 da Faculdade de Ciências pelo método isovolumétrico. 393

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Fig. 1.1 - Localização dos perfis de meteorização estudados na região do Porto (■). 16

Fig. 1.2 - Aspectos petrográficos da rocha sã. 19

Fig. 1.3 - Projecção das composições, obtidas por MEV-EDS, de feldspatos do granito do Porto no diagrama Ab-Or-An. 20

Fig. 1.4 - Difractogramas da fracção < 2 μm da amostra de rocha sã P4.3. 22

Fig. 1.5 - Resultados obtidos pelo programa DECOMPXR©. 23

Fig. 1.6 - Resultados obtidos pelo programa DECOMPXR©. 23

Fig. 1.7 - Projecção das amostras de granito do Porto no diagrama Q-F de Debon e Le Fort (1983). 26

Fig. 1.8 - Projecção das amostras de granito do Porto no diagrama A-B de Debon e Le Fort (1983). 26

Fig. 1.9 - Esquemas de alguns dos perfis de meteorização do granito do Porto; a) Faculdade de Ciências-perfil 1; b) Hospital de Santo António-perfil 1; c) Faculdade de Ciências-perfil 4; d) Hospital de Santo António-perfil 2. 29

Fig. 1.10 - Aspectos petrográficos e de microscopia electrónica de varrimento (MEV-EDS) da rocha meteorizada compacta. 31

Fig. 1.11 - Difractogramas da fracção < 2 μm da amostra de rocha meteorizada compacta VCI / A1. 32

Fig. 1.12 - Aspectos petrográficos das arenas com a estrutura conservada. 34

Fig. 1.13 - Difractogramas de amostras orientadas da fracção < 2 μm (normal) de arenas. 36

Fig. 1.14 - Faculdade de Ciências - Perfil 3 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 38

Fig. 1.15 - Faculdade de Ciências - Perfil 5 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 38

Fig. 1.16 - Pedreira da Trindade - Perfil de meteorização - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 39

Fig. 1.17 - Via de Cintura Interna - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 39

Fig. 1.18 - Hospital de Santo António - Perfil 2 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 40

Fig. 1.19 - Hospital de Matosinhos - Perfil 1 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 40

Fig. 1.20 - Faculdade de Ciências - Perfil 1 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 41
Fig. 1.21 - Hospital de Matosinhos - Perfil 2 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente. 41
Fig. 1.22 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas totais na meteorização do granito do Porto. 44
Fig. 1.23 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas em CaO na meteorização do granito do Porto. 44
Fig. 1.24 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas em Na_2O na meteorização do granito do Porto. 44
Fig. 1.25 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas em K_2O na meteorização do granito do Porto. 45
Fig. 1.26 - Variação entre as perdas em CaO e as perdas em Na_2O na meteorização do granito do Porto. 45
Fig. 1.27 - Variação entre as perdas em CaO e as perdas totais na meteorização do granito do Porto. 45
Fig. 1.28 - Variações das concentrações volumétricas de SiO_2 e Al_2O_3 com a densidade aparente (d) na meteorização do granito do Porto. 46
Fig. 1.29 - Análise granulométrica de quarenta e oito arenas do granito do Porto. 50
Fig. 1.30 - Análise granulométrica das arenas do perfil de meteorização da Via de Cintura Interna - antiga Rotunda das Antas. 50
Fig. 1.31 - Análise granulométrica das arenas do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Matosinhos. 51
Fig. 1.32 - Análise granulométrica das arenas do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Santo António. 51
Fig. 1.33 - Variações entre alguns parâmetros geotécnicos das arenas do granito do Porto. 53

CAPÍTULO 2
Fig. 2.1 - Correlação entre a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) e a porosidade total sob vazio (N_T) do granito do Porto. 71
Fig. 2.2 - Correlação entre a densidade aparente em amostras secas (d) e a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) do granito do Porto. 71
Fig. 2.3 - Correlação entre a resistência à compressão uniaxial em amostras secas (σ) e a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) do granito do Porto. 72
Fig. 2.4 - Correlação entre o módulo de elasticidade tangente no troço rectilíneo do diagrama das tensões / extensões longitudinais (E) e a porosidade livre às 48 horas (N48) do granito do Porto. 72

Fig. 2.5 - Correlação entre o módulo de elasticidade tangente no troço rectilíneo do diagrama das tensões / extensões longitudinais (E) e a densidade aparente em amostras secas (d) do granito do Porto. 73

Fig. 2.6 - Correlação entre o módulo de elasticidade tangente no troço rectilíneo do diagrama das tensões / extensões longitudinais (E) e a resistência à compressão uniaxial em amostras secas (σ) do granito do Porto. 73

CAPÍTULO 3

Fig. 3.1 - Planta do rés do chão do Hospital de Santo António (Cópia feita por Manuel Santos Barbosa em 1777). 83

Fig. 3.2 - Alçado Exterior Norte e Sul (John Carr, 1769). 84

Fig. 3.3 - Alçado Interior Norte e Sul (John Carr, 1769). 84

Fig. 3.4 - Alçado Interior Nascente e Poente (John Carr, 1769). 84

Fig. 3.5 - Alçado nascente da Igreja do Hospital de Santo António (Cópia feita por Manuel dos Santos Barbosa em 1777). 85

Fig. 3.6 - Área construída do Hospital de Santo António em relação ao projecto de John Carr (Ferreira Alves, 1988). 88

Fig. 3.7 - Amostragem na fachada Este do Hospital de Santo António. 90

Fig. 3.8 - Amostragem na fachada Oeste do Hospital de Santo António. 90

Fig. 3.9 - Amostragem na fachada Sul do Hospital de Santo António. 91

Fig. 3.10 - Amostragem na fachada Sul do Hospital de Santo António. 91

Fig. 3.11 - Aspectos petrográficos e de microscopia electrónica de varrimento da amostra P1. 93

Fig. 3.12 - Análise mineralógica por DRX da fracção < 2 μm da amostra P1 do Hospital de Santo António. 93

Fig. 3.13 - Aspectos macroscópicos das principais patologias que afectam o granito no Hospital de Santo António. 96

Fig. 3.14 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António. 103

Fig. 3.15 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António. 103

Fig. 3.16 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António. 104

Fig. 3.17 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António. 104

Fig. 3.18 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António. 105

Fig. 3.19 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António. 105

Fig. 3.20 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António. 106
Fig. 3.21 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Sul do Hospital de Santo António. 107
Fig. 3.22 - Cartografia das patologias existentes em duas paredes existentes no bloco de oftalmologia do Hospital de Santo António. 107
Fig. 3.23 - Cartografia das patologias existentes na estátua de Hipócrates; altura aproximada da estátua igual a 3,75 m (adaptação de desenho da autoria de Luís Aguiar Branco). 108
Fig. 3.24 - Aspectos petrográficos da fissuração e do grau de meteorização química da amostra de desagregação granular P5.27 e das amostras de placas P5.18 e P5.25. 116
Fig. 3.25 - Difractogramas da fracção < 2 μm das amostras de desagregação granular P6.1.1 e P5.27. 118
Fig. 3.26 - Difracção de raios X das amostras de desagregação granular P5.17 e P5.27. 120
Fig. 3.27 - Resultados das análises por EIV das amostras de desagregação granular P5.17 e P5.41. 120
Fig.3.28 - Minerais de sais solúveis observados por MEV-EDS em amostras de desagregação granular. 121
Fig. 3.29 - Difracção de raios X de amostras das placas P5.52 e P15.9 e dos correspondentes materiais pulverulentos P5.53 e P15.10. 132
Fig. 3.30 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de placas e de material pulverulento. 134
Fig. 3.31 - Difracção de raios X das amostras de crostas negras P5.38 e P5.115. 138
Fig. 3.32 - Resultados das análises por EIV das amostras de crostas negras P5.28 e P5.63. 139
Fig. 3.33 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de crostas negras. 141
Fig. 3.34 - Resultados da análise por EIV da amostra de filme negro P6.22. 153
Fig. 3.35 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de filmes negros. 155
Fig. 3.36 - Diagramas cartesianos dos quantitativos percentuais de alguns elementos químicos dos filmes negros (FN) e respectivos substratos graníticos (GS). 158
Fig. 3.37 - Projecção das composições de amostras de filmes negros, respectivos substratos graníticos e de crostas negras do Hospital de Santo António (HSA) no diagrama triangular SiO_2 - Fe_2O_3 - SO_3+CaO. 159
Fig. 3.38 - Ajustes estatísticos aos valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} de amostras de filmes negros e crostas negras do Hospital de Santo António. 159
Fig. 3.39 - Observação das amostras de filmes negros P5.95 (a) e P6.26 (b) na lupa binocular. 161
Fig. 3.40 - Difracção de raios X das amostras de eflorescências P5.118, P5.122, P5.125 e P5.127. 168
Fig. 3.41 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de eflorescências. 169

Fig. 3.41 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de eflorescências (continuação). 170
Fig. 3.42 - Teores de sais solúveis de trinta amostras do Hospital de Santo António. 179
Fig. 3.43 - Teores de sais solúveis das amostras meteorizadas de granito do Porto e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António. 181
Fig. 3.44 - Teores de sais solúveis das amostras de desagregação granular da fachada Este. 181
Fig. 3.45 - Teores de sais solúveis das amostras de desagregação granular da fachada Sul. 182
Fig.3.46 - Teores de sais solúveis das amostras de placas e correspondentes materiais pulverulentos da fachada Este. 182
Fig. 3.47 - Teores de sais solúveis de amostras de crostas negras da fachada Este. 183
Fig. 3.48 - Correlação estatística entre os valores da condutividade e os teores totais de iões dos extractos solúveis de amostras meteorizadas de granito do Porto e do Hospital de Santo António. 186
Fig. 3.49 - Correlação estatística linear entre os valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} dos extractos solúveis de amostras de patologias do Hospital de Santo António. 187
Fig. 3.50 - Correlação estatística linear entre os valores de Na^+ e Cl^- dos extractos solúveis de amostras de desagregação granular do Hospital de Santo António. 187
Fig. 3.51 - Difracção de raios X das amostras P5.105 (argamassa antiga de cal) e P5.24.1 (argamassa recente de cimento Portland). 207
Fig. 3.52 - Alguns aspectos observados por MEV-EDS em amostras de argamassas. 208
Fig. 3.53 - Teores de sais solúveis das amostras de argamassas do Hospital de Santo António. 210
Fig. 3.54 - Localização das amostras recolhidas na frontaria da Igreja do Carmo (adaptação de desenho cedido pela Venerável Ordem Terceira do Carmo). 217
Fig. 3.55 - Localização das amostras recolhidas na Igreja do Carmo (adaptação de desenho cedido pela Venerável Ordem Terceira do Carmo). 218
Fig. 3.56 - Difractogramas de amostras da Igreja do Carmo; amostra IC8 - material pulverulento da placa IC7; amostra IC7 - placa; amostra IC19 - desagregação granular; amostra IC2 - crosta negra. 220
Fig. 3.57 - Aspectos obtidos por MEV-EDS em amostras de patologias da Igreja do Carmo. 221
Fig. 3.58 - Localização das amostras recolhidas na Torre dos Clérigos (adaptação de desenho cedido pela Direcção Geral dos Edifícios e Monumentos Nacionais). 226
Fig. 3.59 - Torre dos Clérigos - difractogramas das fracções < 63 μm obtidas por peneiração; amostra TC10 - desagregação granular (interior); amostra TC1 - desagregação granular (exterior); amostra TC4 - placa; amostra TC2 - plaquetas; amostra TC8 - crosta. 228
Fig. 3.60 - Aspectos obtidos por MEV-EDS em amostras da Torre dos Clérigos. 229
Fig. 3.61 - Localização das amostras recolhidas na fachada da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155. 231

Fig. 3.62 - Cartografia das patologias existentes na fachada da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155. 233
Fig. 3.63 - Casa na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 - aspecto macroscópico dos filmes negros. 233
Fig. 3.64 - Casa situada na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 - difractogramas das amostras de filmes negros SR1 e SR2. 234
Fig. 3.65 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de filmes negros da casa situada na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155. 235
Fig. 3.66 - Projecção das composições de amostras (SR) de filmes negros e respectivos substratos graníticos da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 no diagrama triangular SiO_2 - Fe_2O_3 - SO_3+CaO. 237
Fig. 3.67 - Casa na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 - difractograma da eflorescência SR5. 237

CAPÍTULO 4
Fig. 4.1 - Aspectos microscópicos do meio poroso do granito do Porto. 250
Fig. 4.2 - Diagrama N_{48} versus S_{48} de amostras de granito do Porto. 252
Fig. 4.3 - Porometrias obtidas com o porosímetro de mercúrio. 256
Fig. 4.4 - Comparação dos resultados obtidos por embebição com água e com injecção de mercúrio. 257
Fig. 4.5 - Ensaio de absorção de água por capilaridade - amostra com rede porosa bimodal. 265
Fig. 4.6 - Correlação entre o aumento de peso por unidade de superfície e unidade de raiz quadrada do tempo (A) e a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) do granito do Porto. 267
Fig. 4.7 - Correlação entre a velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas (v) e o aumento de peso por unidade de superfície e unidade de raiz quadrada do tempo (A). 267
Fig. 4.8 - Correlação entre a progressão da ascensão da franja capilar por unidade da raiz quadrada do tempo (B) e o aumento de peso por unidade de superfície e unidade de raiz quadrada do tempo (A). 268
Fig. 4.9 - Correlação entre a progressão da ascensão da franja capilar por unidade da raiz quadrada do tempo (B) e o quociente $100 \times A / N_{48}$. 268
Fig. 4.10-Curvas do ensaio de absorção de água por capilaridade. 269
Fig. 4.11 - Ensaio de evaporação dos provetes H45, H145 e H153 - curvas da perda de peso por unidade de superfície, em função do tempo. 278
Fig. 4.12 - Provetes do Hospital de Santo António - variação de N_{48} em função de t(Sc). 280
Fig. 4.13 - Provetes do Hospital de Santo António - variação de A em função de t(Sc). 280
Fig. 4.14 - Provetes do Hospital de Santo António - variação de t(Sc) em função de Sc. 280
Fig. 4.15 - Variação da permeabilidade em função de PF, sob PE de 0,2 bar, em provetes de rocha sã e meteorizada de granito do Porto. 285

Fig. 4.16 - Variação da permeabilidade em função de PF sob PE de 0,2 bar nos provetes H44, H46, H49, H50 e H53 da amostra P1, recolhida numa parede interior do Hospital de Santo António. 285

CAPÍTULO 5

Fig. 5.1 - Frequências dos ventos segundo os quadrantes na estação Porto - Serra do Pilar nos períodos de 1941-1970 e 1951-1980. 306

Fig. 5.2 - Cinzas volantes presentes em: a) filtro de ar; b) resíduo sólido filtrado de amostra de água da chuva. 312

Fig. 5.3 - Diagramas cartesianos das variações dos teores de: a) SO_3 em função de SiO_2+Al_2O_3; b) Fe_2O_3 em função de SiO_2+Al_2O_3; c) Fe_2O_3 em função de SO_3. 313

Fig. 5.4 - Diagramas cartesianos das variações dos teores de: a) V_2O_3 em função de SO_3; b) As_2O_3 em função de V_2O_3; c) SO_3 em função de V_2O_3-As_2O_3. 314

Fig. 5.5 - Projecção das composições das cinzas volantes no diagrama Al_2O_3-SiO_2-Outros óxidos de Derbez e Lefèvre (1996). 315

Fig. 5.6 - Projecção das composições das cinzas volantes no diagrama SiO_2+Al_2O_3-SO_3-Outros óxidos. 315

Fig. 5.7 - Projecção das composições das águas das chuvas e de escorrência no diagrama de Piper. 318

Fig. 5.8 - Variação da concentração de HCO_3^- em função do valor de pH. 319

Fig. 5.9 - Águas das chuvas do Porto: variação das concentrações de Ca^{2+} em função das de SO_4^{2-}. 320

Fig. 5.10 - Observação por MEV-EDS dos minerais de sais solúveis presentes em amostras de águas das chuvas após evaporação. 321

Fig. 5.11 - Agregados radiais de cristais aciculares de gesso resultantes provavelmente da evaporação de pequenas gotículas de chuva ou nevoeiro sobre a superfície hidrófuga do filme negro P5.140. 322

Fig. 5.12 - Águas das chuvas de Braga: variação das concentrações de Ca^{2+} em função das de SO_4^{2-}. 323

Fig. 5.13 - Águas das chuvas do Porto e de Braga: variação das concentrações de Cl^- em função das de Na^+. 323

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

A - Aumento de peso por unidade de superfície e unidade da raiz quadrada do tempo, relacionado com o preenchimento da porosidade livre (ensaio de absorção de água por capilaridade) - ($g \times cm^{-2} \times h^{-1/2}$);

A' - Aumento de peso por unidade de superfície e unidade da raiz quadrada do tempo, relacionado com o preenchimento lento da macroporosidade retida (ensaio de absorção de água por capilaridade) - ($g \times cm^{-2} \times h^{-1/2}$);

Ab - Percentagem de molécula albítica em feldspatos - (%);

AEC - Arena com a estrutura conservada;

An - Percentagem de molécula anortítica em feldspatos - (%);

B - Valor da progressão da ascenção da franja capilar por unidade da raiz quadrada do tempo (ensaio de absorção de água por capilaridade) - ($cm \times h^{-1/2}$);

C - Concentração de um gás ou de uma solução - ($g \times mol^{-1}$);

Cc - Coeficiente de curvatura (análise granulométrica de solos);

C_s - Concentração de uma solução saturada - ($g \times mol^{-1}$);

Cu - Coeficiente de uniformidade (análise granulométrica de solos);

$[C]_{aerossóis}$ - Concentração do elemento C nos aerossóis - ($\mu g \times m^{-3}$);

$[C]_{chuva}$ - Concentração do elemento C na chuva - ($\mu g \times g^{-1}$);

d - Densidade aparente em amostras secas;

d_s - Densidade aparente em amostras saturadas;

D - Coeficiente de difusão - ($cm^2 \times h^{-1}$);

DRX - Difracção dos raios X;

E - Módulo de elasticidade tangente no troço rectilíneo do diagrama tensões-deformações (ensaio de compressão uniaxial) - (GPa);

E_i - Módulo de elasticidade, correspondente a 50% da tensão de rotura à compressão (Türk e Dearman, 1983) - (GPa);

E_t - Módulo de elasticidade tangente, correspondente a 50% da tensão de rotura à compressão - (MPa);

$EF_{Rocha}(X)$ - Factor de enriquecimento do elemento químico X presente numa crosta negra, relativamente à sua concentração na rocha não deteriorada;

$EF_{Poeiras\ do\ solo}(X)$ - Factor de enriquecimento do elemento químico X presente numa crosta negra relativamente à sua concentração nas poeiras do solo;

EIV - Espectrofotometria de infravermelhos;

g - Aceleração da gravidade - ($9{,}81\ m \times s^{-2}$);

h - Distância que separa o nível da água da massa de ar com determinada humidade relativa - (m);

h_c - Altura máxima da ascensão capilar - (m);

HE - Humidade específica do ar - ($g \times Kg^{-1}$);

HR - Humidade relativa do ar - (%);

HR_{eq} - Humidade relativa do ar em equilíbrio com a solução saturada - (%);

$HR(r_o)$ - Humidade relativa do ar calculada a partir do valor de r_o - (%);

$HR(r_p)$ - Humidade relativa do ar calculada a partir do valor de r_p - (%);

I_f - Índice petrográfico de fracturação (Dearman e Irfan, 1978) - (%);

I_p - Índice petrográfico (Dearman e Irfan, 1978);

IP - Índice de plasticidade dos solos - (%);

I_{QAT} - Índice rápido de absorção de água (Dearman e Irfan, 1978) - (%);

k' - Índice petrográfico (Mello Mendes et al., 1966);

k - Coeficiente de meteorização (Iliev, 1966);

K - Permeabilidade - ($D = 0{,}987\ \mu m^2 \Rightarrow mD \approx 10^{-15}\ m^2$);

l - Comprimento de um tubo capilar cilíndrico (ensaio de evaporação) - (m);

L - Altura da franja capilar (ensaio de absorção de água por capilaridade) - (m);

m - Massa - (g);

Ma - Milhão de anos;

MEV-EDS - Microscopia electrónica de varrimento equipada com microanálise de raios X;

N - Número de amostras;

$N_{CAP\ r_{eq}}$ - Número de capilares com raio equivalente r_{eq};

N_{ef} - Porosidade efectiva (Dearman e Irfan, 1978) - (%);

N_{Hg} - Porosidade total invadida pelo mercúrio líquido no ensaio com o porosímetro de mercúrio - (%);

N_{HgR} - Porosidade retida calculada a partir do ensaio com o porosímetro de mercúrio - (%);

N_M - Macroporosidade correspondente aos poros com raios de acesso superiores a 7,5 μm, obtida no ensaio com o porosímetro de mercúrio - (%);

N_r - Porosidade retida calculada a partir do ensaio de embebição com água à pressão normal - (%);

N_T - Porosidade total obtida em ensaio de embebição com água sob vazio e sob pressão - (%);

N_{48} - Porosidade livre às 48 horas obtida em ensaio de embebição com água à pressão normal - (%);

N_μ - Microporosidade correspondente aos poros com raios de acesso inferiores a 7,5 μm, obtida no ensaio com o porosímetro de mercúrio - (%);

Or - Percentagem de molécula ortósica em feldspatos - (%);

p - Pressão de vapor de um líquido no interior de um poro - (atm);

p* - Pressão normal de vapor de um líquido, em equilíbrio com uma superfície líquida plana do mesmo líquido à temperatura de 25 °C e à pressão de 1 atmosfera - (atm);

$p_{(H_2O)_s}$ - Pressão do vapor de água da solução saturada de sal - (atm);

$p_{(H_2O)_w}$ - Pressão do vapor de água do ar - (atm);

p_s - Pressão parcial do vapor de água na massa de ar saturada (Pa);

p_w - Pressão parcial do vapor de água acima do nível da água - (Pa);

p_1 - Pressão do vapor de água - (Pa);

P - Pressão (pressão de uma massa de ar; pressão aplicada ao mercúrio líquido no ensaio com o porosímetro de mercúrio) - (Pa);

P_C - Pressão capilar - (Pa);

P_{Hg} - Pressão do fluido não molhante (mercúrio líquido) no ensaio com o porosímetro de mercúrio - (Pa);

P_r - Pressão de referência - ($1{,}013 \times 10^5$ Pa);

P_{vap} - Pressão do fluido molhante (vapor de mercúrio) no ensaio com o porosímetro de mercúrio - (Pa);

PC - Pressão confinante (ensaio de permeabilidade) - (bar);

PE - Pressão efectiva (ensaio de permeabilidade) (PE = PC - PF) - (bar);

PF - Pressão de fluido (ensaio de permeabilidade) - (bar);

P100C -Perda ao fogo a 1000 °C (análises químicas) - (%);

q - Fluxo de evaporação - ($g \times cm^{-2} \times h^{-1}$);

q_{exp} - Fluxo de evaporação, determinado experimentalmente, de uma superfície de água livre, sujeita às mesmas condições de evaporação da água contida no tubo - ($g \times cm^{-2} \times h^{-1}$);

Q - Caudal instantâneo - ($m^3 \times s^{-1}$);

r - Coeficiente de correlação;

r_a - Raio dos acessos aos poros - (μm);

r_c - Raio de um capilar - (m);

r_{cr} - Raio crítico dos acessos aos poros, correspondente à pressão mínima a partir da qual se dá a injecção de mercúrio na maior parte do volume da rede porosa - (μm);

r_{eq} - Raio equivalente, calculado a partir dos resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade - (μm);

r_m - Raio de curvatura do menisco - (m);

r_o - Raio de curvatura do orifício de saída do poro - (m);

r_p - Raio de curvatura do poro - (m);

R - Constante dos gases perfeitos - ($0{,}0820\ l \times atm \times mol^{-1} \times {}^oK^{-1}$);

Re - Número de Reynolds;

RMC - Rocha meteorizada compacta;

RS - Rocha sã não meteorizada;

s - Saturação hídrica em relação à porosidade livre acessível à água (ensaio de evaporação) - (%);

S - Área / Superfície - (m^2);

Sc - Saturação crítica (ensaio de evaporação) - (%);

SHV - Valor do esclerómetro de Schmidt;

S_{48} - Coeficiente de Hirschwald - (%);

t - Intervalo de tempo - (s);

t(Sc) - Intervalo de tempo necessário para atingir a saturação crítica Sc (ensaio de evaporação) - (h);

t_0 - Instante inicial - (s);

T - Temperatura absoluta - (°K);

T_r - Temperatura absoluta de referência - (273,15 °K);

v - Velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas - ($m \times s^{-1}$);

v_b - Velocidade de propagação dos ultra-sons nas pedras dos monumentos - ($m \times s^{-1}$);

v_o - Velocidade de propagação dos ultra-sons na rocha sã não meteorizada - ($m \times s^{-1}$);

v_q - Velocidade de propagação dos ultra-sons na rocha quando extraída da pedreira - ($m \times s^{-1}$);

v_s - Velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras saturadas - ($m \times s^{-1}$);

v_w - Velocidade de propagação dos ultra-sons na rocha meteorizada - ($m \times s^{-1}$);

v^* - Velocidade de dessaturação (ensaio de evaporação) - ($\% \times h^{-1}$);

V_m - Volume molar - ($cm^3 \times mol^{-1}$);

w - Razão de limpeza (Jaffrezo et al., 1988);

w_s - Teor de humidade em amostras saturadas (Dobereiner et al., 1993) - (%);

W - Peso de um provete no instante t (ensaio de absorção de água por capilaridade) - (g);

WI - Índice de meteorização (Christaras, 1991);

WL - Limite de liquidez dos solos - (%);

WP - Limite de plasticidade dos solos - (%);

W_s - Peso de um provete seco - (g);

W_1 - Peso de um provete saturado medido imerso em água destilada - (g);

W_2 - Peso de um provete saturado medido no ar - (g);

x - Comprimento - (m);

x_0 - Distância entre a superfície da água e o orifício de um tubo capilar cilíndrico no instante inicial t_0 - (m);

W_{48} - Peso de um provete após 48 horas de embebição em água - (g);

$(X/Ti)_{Crosta\ negra}$ - Razão entre as concentrações do elemento químico X e do titânio na crosta negra;

$(X/Ti)_{Poeiras\ do\ solo}$ - Razão entre as concentrações do elemento químico X e do titânio nas poeiras do solo;

$(X/Ti)_{Rocha}$ - Razão entre as concentrações do elemento químico X e do titânio na rocha não deteriorada;

α - Parâmetro de evaporação ($\alpha = 1 / \varepsilon_a$) - ($m^{-1}$);

ΔP - Gradiente de pressão - (Pa);

Δv - Grau de deterioração das pedras dos monumentos (Zezza, 1990);

ε - Extensão longitudinal correspondente à rotura (ensaio de compressão uniaxial);

ε_a - Parâmetro de evaporação - (m);

γ - Peso específico aparente seco - ($KN \times m^{-3}$);

η - Viscosidade dinâmica de um fluido - ($Pa \times s^{-1}$ - $\eta_{água}=1{,}002 \times 10^{-3}\ Pa \times s^{-1}$; $\eta_{azoto}=1{,}76 \times 10^{-5}\ Pa \times s^{-1}$);

κ - Factor de evaporação - ($g \times Pa^{-1} \times cm^{-1} \times h^{-1}$);

ν_i - Coeficiente de Poisson, correspondente a 50% da tensão de rotura à compressão (Türk e Dearman, 1983);

θ - Ângulo - (°);

ρ - Massa volúmica - ($Kg \times m^{-3}$ - $\rho_{água}=10^3\ Kg \times m^{-3}$; $\rho_{azoto} = 1{,}293\ kg \times m^{-3}$; $\rho_{ar} = 1{,}200\ kg \times m^{-3}$);

σ - Tensão de rotura à compressão em amostras secas (ensaio de compressão uniaxial) - (MPa);

σ_s - Tensão de rotura à compressão uniaxial em amostras saturadas (Dobereiner et al., 1993) - (MPa);

σ_t - Tensão de rotura à tracção - (MPa);

ψ - Tensão superficial de um líquido - ($N \times m^{-1}$) - ($\psi_{(água\text{-}ar)}=0{,}072\ N \times m^{-1}$ a 20 °C) - ($\psi_{(Hg\ líquido\text{-}Hg\ vapor)}=0{,}486\ N \times m^{-1}$ a 25 °C);

INTRODUÇÃO GERAL

O objectivo principal do presente trabalho é o de diagnosticar o estado de conservação dos monumentos e edifícios graníticos, nomeadamente os situados na cidade do Porto. Este trabalho inseriu-se no projecto da Comissão Europeia STEP-CT90-0101, intitulado "Granitic materials and historical monuments: study of the factors and mechanisms of weathering and application to historical heritage conservation", projecto que contou com a participação de três grupos espanhóis, dois franceses e um português. No âmbito deste projecto europeu estudaram-se diversos monumentos graníticos submetidos a diferentes condições ambientais, designadamente a Catedral de Avila em Espanha, a Basílica de Folgoët e a Igreja de Penmarc' h em França (Bretanha), o Edifício do Largo do Paço em Braga e o Hospital de Santo António no Porto.

Os estados de sujidade e de deterioração da pedra do património construído da cidade do Porto dificultam a leitura de pormenores escultóricos ou conduzem mesmo à sua perda, sendo os principais responsáveis pelo aspecto sombrio dos edifícios e da cidade, contrastando com a cor clara do material pétreo empregue por excelência - o granito do Porto - aflorante na maior parte da cidade. Estudos preliminares do estado de degradação das pedras dos monumentos mostraram que as mesmas se apresentavam meteorizadas. Dada a inexistência de trabalhos detalhados sobre a meteorização do granito do Porto, houve necessidade de estudar diversos perfis deste granito com vista a estabelecer os graus de meteorização das pedras utilizadas como material de construção.

No Capítulo 1 são assim estudadas as composições petrográfica, mineralógica e química da rocha sã, da rocha meteorizada compacta e das arenas com a estrutura conservada do granito do Porto. A partir das composições químicas são calculados os balanços geoquímicos da meteorização. Ainda, neste capítulo, são determinadas as granulometrias e os limites de Atterberg das arenas. Estes estudos permitiram efectivamente comprovar, por via química e mineralógica, que as pedras utilizadas na construção dos monumentos e edifícios possuíam diversos estados iniciais de meteorização herdados das pedreiras.

No Capítulo 2 analisam-se as variações de diversas propriedades físicas, designadamente das porosidades total e livre às quarenta e oito horas, da densidade aparente, da velocidade de propagação dos ultra-sons, da resistência à compressão uniaxial, do módulo de elasticidade e da extensão na rotura por compressão uniaxial, em função do grau de meteorização do granito do Porto, determinando-se ainda as correlações entre as referidas propriedades. O conhecimento dum valor de uma destas propriedades físicas e o conhecimento das correlações existentes entre as mesmas possibilita inferir sobre os valores das outras propriedades e estabelecer uma diferenciação dos estados de meteorização de pedras ou amostras distintas. Confirmaram-se, por via dos ensaios de determinação das propriedades físicas, que as pedras graníticas dos monumentos e edifícios apresentavam diferentes graus de meteorização, aquando da construção.

No Capítulo 3 apresentam-se a história e as características arquitectónicas dominantes do Hospital de Santo António, Igreja do Carmo, Torre dos Clérigos e a casa situada no número 2155 da Rua de S. Roque da Lameira. São estudadas as patologias que afectam estes monumentos e edifícios da cidade do Porto construídos com o granito local sob a acção de um ambiente caracterizado por elevados índices de poluição urbana e industrial. É realizado um estudo pormenorizado de um número muito elevado de amostras das deteriorações de todas as fachadas do Hospital de Santo António, envolvendo a sua descrição macroscópica, localização, cartografia de vários sectores do monumento e sua mineralogia. São apresentados e discutidos os resultados dos extractos solúveis obtidos de amostras das diversas patologias e dos estudos de caracterização mineralógica e química das argamassas empregues no monumento. Com o propósito de confirmar os resultados anteriores, são levados a efeito na Igreja do Carmo, Torre dos Clérigos e na casa da Rua de S. Roque da Lameira estudos semelhantes e igualmente pormenorizados, mas de carácter mais pontual.

No Capítulo 4 estudam-se as características do meio poroso do granito do Porto. São apresentados os resultados dos ensaios de determinação da porosidade, porometria, absorção de água por capilaridade, evaporação e permeabilidade e assinalada a sua importância na génese das patologias observadas nos monumentos graníticos da cidade. Comprova-se o papel determinante das características do meio poroso do granito meteorizado do Porto na cinética da transferência das soluções salinas por capilaridade e nas diferenças existentes na cinética de evaporação entre as pedras afectadas por placas e por desagregação granular. Apesar da baixa porosidade, o meio poroso permite velocidades de embebição e de evaporação muito rápidas, favorecendo a penetração, mobilidade e concentração de sais solúveis, constituindo, portanto, um importante factor no desenvolvimento generalizado das degradações.

No Capítulo 5 apresenta-se a evolução da qualidade do ar na cidade do Porto nos últimos anos e analisa-se a composição dos diversos tipos de cinzas volantes presentes no ar, nas chuvas e nas superfícies dos monumentos, assim como o impacte da poluição atmosférica na composição das águas das chuvas do Porto e de Braga, cidades que exibem índices distintos de poluição antropogénica. É salientado o papel das águas das chuvas como fonte importante dos minerais de sais solúveis identificados nos monumentos das duas cidades.

Na parte final do trabalho indicam-se as causas e referem-se os mecanismos de deterioração que conduzem à génese das patologias evidenciadas pelos monumentos e edifícios construídos com o granito do Porto. Propõem-se algumas soluções que minimizem alguns efeitos nocivos resultantes das características dos materiais empregues e da atmosfera poluída, apontando-se caminhos para futuros trabalhos de investigação no campo do diagnóstico e recuperação dos monumentos graníticos.

METODOLOGIA

ANÁLISES MINERALÓGICAS E QUÍMICAS

Amostras de rocha total, das fracções < 63 μm e das fracções orientadas < 2 μm de meteorização do granito do Porto e das diversas patologias dos monumentos foram submetidas a difracção dos raios-X (DRX) no difractómetro Philips PW 1710 do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho a 40kV e 20 mA com fenda de divergência e monocromador de grafite, utilizando uma radiação Kα Cu e o programa PC-APD versão 2,0 (Philips). Antes de serem sujeitas a DRX, as fracções orientadas < 2 μm, previamente obtidas por ciclos sucessivos de lavagem e centrifugação, foram submetidas a vários tratamentos (normal, glicol, hidrazina e aquecimento a 490 °C). Com o objectivo de decompor espectros de DRX de amostras poliminerálicas com reflexões sobrepostas, utilizou-se o programa DECOMPXR© que calcula a decomposição dos espectros experimentais obtidos por DRX, o somatório das curvas resultantes da decomposição e o grau de precisão do somatório com a curva experimental. Os algoritmos utilizados no programa DECOMPXR©, assim como as suas limitações e desempenhos, vêm referidos em Lanson e Besson (1992), em Lanson e Velde (1992) e em Brilha e Sequeira Braga (1995). A estimativa da percentagem das diversas fases nos interestratificados foi calculada com o auxílio do programa NEWMOD© (Reynolds, 1985).

As observações por microscopia electrónica de varrimento (MEV) foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), recorrendo a dois microscópios modelos Jeol JSM-35C e Jeol JSM-6301F equipados com microanálise por raios-X (EDS-WDS). As amostras foram observadas e analisadas por electrões secundários, por vezes por electrões rectrodifundidos, revestidas a ouro ou a carbono, a 15 keV ou 25 keV e por períodos de tempo útil ("livetime") não inferiores a 60s. Análises químicas semi-quantitativas efectuaram-se no microscópio Jeol JSM-35C em amostras com revestimento de carbono, a 15 keV, durante um período de tempo útil de 200s.

As análises químicas de elementos maiores em rocha total de granito do Porto foram executadas por espectrometria de emissão-plasma (ICP) no Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (CRPG), do Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). No cálculo dos balanços geoquímicos da meteorização, utilizaram-se os resultados obtidos das análises químicas, tendo-se aplicado o método isovolumétrico preconizado por Millot e Bonifas (1955). A densidade aparente foi determinada por imersão das amostras em mercúrio.

As análises químicas dos extractos solúveis de amostras do Hospital de Santo António e de perfis de meteorização do granito do Porto foram conduzidas no Laboratório de Análise Química de Materiais do Departamento Central de Estudos e Análises Industriais do INETI, de acordo com os métodos analíticos aplicados por Seabra Barros et al. (1993) e Seabra Barros et al. (1993). As soluções foram preparadas por contacto com 2,0000 g de amostra moída com 100 ml de água

milipore de resistividade > 18 Ωcm, recente. Após duas horas de agitação, procedeu-se à filtração dos insolúveis e, de imediato, à medida de pH e condutividade, seguida da determinação dos sais solúveis, aniões cloreto, nitrato e sulfato por cromatografia iónica e dos catiões cálcio, magnésio, sódio e potássio por espectrometria de absorção atómica com chama. Em paralelo, efectuou-se um ensaio em branco. As medidas de pH foram obtidas com um potenciómetro Orion 901 e eléctrodo combinado de pH e as de condutividade eléctrica por um condutímetro Tacussel CD6B e eléctrodo de platina. Os cromatogramas foram realizados num cromatógrafo Action Analyser, constituído por uma bomba Waters 600E, injector automático ("loop" de 100 μl), detector de condutividade Waters 431, coluna permutadora de aniões IC-PAK A de elevada capacidade e um integrador-registador Waters 746. As medidas de absorção atómica foram obtidas com um espectrómetro Philips 9100X e lâmpadas de cátodo oco de cada elemento.

A análise das águas das chuvas e de escorrência, recolhidas entre Outubro de 1992 e Janeiro de 1994 nos telhados e fachadas do Hospital de Santo António e no Edifício do Largo do Paço em Braga, foram executadas no Instituto de Investigação da Água do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra por espectrometria de absorção atómica e pelos métodos descritos no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (American Public Health Association et al., 1992).

As análises por espectrofotometria de infravermelhos (EIV) foram realizadas no Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla num espectrofotómetro Nicolet 510 p FT-IR Spectrometer por transmissão através de pastilhas constituídas por cerca de 100 mg de brometo de potássio e de 2 mg de amostra.

ENSAIOS PETROFÍSICOS

Amostras de granito foram impregnadas no Laboratoire de Pétrophysique do Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg, CNRS, com resinas epoxy do tipo CY192 fabricadas pela Ciba-Geigy, às quais se juntaram um endurecedor HY918 e um corante Organol de cor vermelha ou azul. Os métodos de impregnação e as propriedades das resinas coloridas empregues são descritos em Mertz (1991). Lâminas polidas feitas a partir das amostras impregnadas por este método foram observadas no microscópio óptico e analisadas por MEV-EDS.

Provetes cilíndricos foram obtidos no Laboratório de Ensaio de Materiais (LEM) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto por corte com rotação, utilizando uma máquina Milwaukee Dymodrill 4094-5, equipada com coroas diamantadas com diâmetros aproximados de 40 e 50 mm. Os tarolos com 40 mm de diâmetro foram seguidamente cortados de modo a obterem-se cilindros

com cerca 60 mm de altura e os de 50 mm de diâmetro de modo a obterem-se cilindros com cerca de 50 mm de altura.

Os ensaios petrofísicos realizaram-se no Laboratoire de Pétrophysique do Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg (CNRS), no Laboratório de Ensaio de Materiais (LEM) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, recorrendo às técnicas e metodologias utilizadas no Laboratoire de Pétrophysique e referidas por Mertz (1991) e Hammecker (1993).

Foram realizados em provetes cilíndricos dois tipos de determinações de porosidade. A porosidade total por embebição de água sob vazio (N_T) e a porosidade às 48 horas por embebição de água sob condições atmosféricas normais de pressão e temperatura (N_{48}).

Na porosidade total, os provetes cilíndricos são embebidos em regime monofásico. Previamente são secos em estufa a 60 °C até peso constante, sendo submetidos depois a um vazio de 2×10^{-2} mm de mercúrio. Água destilada, desgaseificada por uma trompa de água, é em seguida introduzida na base dos provetes, mantendo-se as mesmas condições de vazio. Durante a embebição, a porosidade total N_T do provete é invadida pela água, sendo determinada pela seguinte expressão:

$$N_T = (W_2 - W_s) / (W_2 - W_1) \times 100 \quad (1)$$

em que W_1 é o peso do provete saturado, medido imerso em água destilada, W_2 é o peso do provete saturado, medido no ar e W_s é o peso do provete seco. A diferença $W_2 - W_1$ é igual à impulsão do provete, sendo numericamente igual ao volume do provete no sistema de unidades CGS.

A porosidade às 48 horas N_{48} permite estimar a porosidade livremente acessível à água em condições normais de embebição ou imersão. Após secagem em estufa até peso constante (W_s), os provetes cilíndricos são introduzidos durante uma hora numa altura de água destilada igual a um quarto da sua altura. Após a primeira hora de ensaio, é acrescentada água destilada até perfazer uma altura igual a metada da altura dos provetes. Os provetes são assim mantidos durante mais vinte e três horas. Decorridas as primeiras vinte e quatro horas de ensaio, é acrescentada água destilada até se atingir uma cota aproximada de 2 cm acima do topo dos provetes. Ao fim de quarenta e oito horas de ensaio, os provetes são pesados, obtendo-se o peso W_{48}. A porosidade N_{48} é dada pela expressão (2).

$$N_{48} = (W_{48} - W_s) / (W_2 - W_1) \times 100 \quad (2)$$

em que W_1 e W_2 são os pesos medidos de acordo com as condições de determinação da porosidade total. Nas determinações conduzidas em Portugal, o volume dos provetes não foi medido pela expressão (W_2 - W_1), mas por imersão dos provetes em mercúrio, não se tendo registado erros considerados como significativos.

Ensaios de porometria foram efectuados através da utilização de um porosímetro de mercúrio Micromeritics Pore Sizer 9320, considerando um ângulo de contacto de 130° e uma tensão superficial do mercúrio de 0,486 N/m a 25 °C. Este aparelho permite a determinação dos volumes de vazios correspondentes a poros de raios médios entre 0,00375 e cerca de 100 μm, bem como o cálculo da porosidade total da amostra. A determinação dos volumes é realizada através de um ciclo inicial de injecções automáticas crescentes de mercúrio, também designado de drenagem, seguido de um ciclo de extrusões decrescentes sucessivas e de um novo ciclo de injecções automáticas crescentes. O tratamento dos resultados é efectuado automaticamente, possibilitando a elaboração de curvas cumulativas intrusão versus raio médio dos poros e de curvas logarítmicas diferenciais intrusão versus raio médio dos poros.

Ensaios de absorção de água destilada por capilaridade realizaram-se em provetes previamente secos em estufa a 60 °C até peso constante, sendo depois colocados verticalmente sobre uma grelha colocada no interior de recipientes, no fundo dos quais o nível de água destilada é mantido constante durante todo o ensaio. A alimentação capilar é assegurada por uma película de água com 2 mm de altura. Os recipientes são hermeticamente fechados e com temperatura e humidade relativa controladas (20 °C e humidade relativa próxima de 100%). A humidade relativa próxima da saturação evita a sobreposição dos fenómenos de evaporação. Durante o ensaio, acompanha-se a progressão da embebição capilar por meio da medição a intervalos de tempo crescentes da altura da franja capilar, observada na face externa dos provetes e da tomada do peso. Os ensaios decorreram durante períodos de tempo compreendidos entre as 166 e as 291 horas. As curvas de evolução da franja capilar (L) e do acréscimo de peso sobre a área da base do provete (dW/S) são obtidas em função da raiz quadrada do tempo. Calculam-se então estatisticamente as equações lineares que melhor se ajustam aos resultados, obtendo-se assim o valor do aumento de peso por unidade de superfície e unidade da raiz quadrada do tempo (A) e, o valor da progressão da ascensão da franja capilar por unidade da raiz quadrada do tempo (B).

Ensaios de evaporação em provetes de granito realizaram-se em recipientes hermeticamente fechados com temperatura e humidade relativa controladas (20 °C e 75% de humidade relativa), através da utilização de uma solução aquosa sobressaturada de NaCl no interior dos recipientes. Os provetes, embebidos previamente com água durante 48 horas, de acordo com as especificações referidas no ensaio de determinação da porosidade às 48 horas (N_{48}), foram pesados e envolvidos de imediato por uma manga plástica perfeitamente aderente em todas as superfícies com excepção

de uma das bases dos provetes por onde se dá a evaporação. Os pesos foram medidos sucessivamente durante intervalos de tempo consecutivos, sendo menores durante a fase inicial da evaporação, durante a qual se dão as maiores perdas de peso por unidade de tempo. Conforme as amostras, o ensaio decorreu entre períodos de tempo compreendidos entre as 340 e as 486 horas. O ensaio de evaporação permitiu a determinação, para cada provete, do fluxo de evaporação constante (q), da saturação crítica (Sc) para a qual cessa o intervalo de tempo em que o fluxo de evaporação é constante e do tempo necessário para atingir a saturação crítica (t(Sc)).

Permeabilidades ao azoto foram medidas sob várias pressões de confinamento e de fluido. As diferenças entre as pressões de confinamento e de fluido foram sempre iguais a 0,2 bar. O permeâmetro de carga constante utiliza o azoto como fluido, sendo um protótipo constituído por uma célula de Hassler, um circuito de alimentação de azoto e um segundo circuito independente que assegura a pressão de confinamento. As dimensões da célula de Hassler impõem a utilização de provetes cilíndricos com 20 ou 40 mm de diâmetro e com comprimento máximo de 60 mm. As medições da permeabilidade são efectuadas em provetes previamente secos em estufa a 60 °C até peso constante. O fluido aplicado na face superior do provete com uma determinada pressão de montante, atravessa o provete de cima para baixo, saindo com uma dada pressão de jusante. Lateralmente impõe-se uma pressão de confinamento que é aplicada a uma manga de neoprene que envolve o provete na face cilíndrica, impedindo escoamentos ao longo das paredes. Para assegurar uma boa adesão da manga ao longo do provete, a pressão de confinamento deverá ser superior à pressão do fluido em pelo menos 0,2 bar. No circuito de escoamento do azoto, a pressão do fluido é regulada por uma válvula de precisão e contolada a montante e jusante do provete por uma série de manómetros de diferentes sensibilidades, sucedendo o mesmo para o circuito da pressão confinante. O caudal de azoto é medido por um fluxómetro com flutuadores que permitem cobrir uma vasta gama de valores (4×10^{-8} a 1×10^{-3} m^3s^{-1}) conforme o tipo de flutuador e o diâmetro do tubo utilizado. Esquemas pormenorizados da célula de Hassler e do permeâmetro, assim como alguns pormenores técnicos são referidos em Mertz (1991) e Hammecker (1993).

ENSAIOS GEOTÉCNICOS

Realizaram-se análises granulométricas segundo as especificações E196 (LNEC, 1966b) e E 195 (LNEC, 1966a) e a NP 83 (1965). As determinações dos limites de consistência de Atterberg efectuaram-se de acordo com a NP 143 (1969). Os ensaios foram executados no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho e no Laboratório de Geotecnia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Ensaios de compressão uniaxial foram realizados segundo a NP 1040 (1974) em provetes cilíndricos de 50×50 mm no Laboratório de Estruturas da Faculdade de Engenharia da Universidade

do Porto. Para o efeito, utilizou-se uma prensa MTS 815 Rock Mechanics Test System equipada com o programa automático Teststar de aquisição de resultados e cálculo de extensões e tensões. Todos os ensaios foram conduzidos segundo incrementos constantes de extensões longitudinais de 0,005 mm/s. Além da tensão de rotura à compressão (σ), o ensaio permitiu o cálculo da extensão longitudinal correspondente à rotura (ε) e do módulo de elasticidade tangente (E) no troço rectilíneo do diagrama das tensões extensões.

A velocidade de propagação dos ultra-sons foi calculada em provetes cilíndricos no Laboratório de Ensaio de Materiais (LEM) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto com recurso a um aparelho CSI Concrete Tester CCT-4. Este aparelho permite a medição de tempos de propagação com uma precisão de 10^{-1} μs.

CAPÍTULO 1

O GRANITO DO PORTO

1.1 - INTRODUÇÃO

O granito do Porto aflora em grande parte da cidade do Porto, estendendo-se ainda para os concelhos de Vila Nova de Gaia, Matosinhos e Maia, contactando a Este com o Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico e a Oeste com o Complexo Metamórfico da Foz do Douro. Situa-se na Zona Centro-Ibérica próximo da sutura com a Zona de Ossa Morena. Relativamente à fase F3 da deformação Hercínica (Noronha et al., 1979), Ferreira et al. (1987) , Simões (1992) e Beetsma (1995) consideram-no como um granito sin-tectónico. Priem et al. (1967) obtiveram, pelo método Rb-Sr, idades compreendidas entre 305 ± 10 Ma a 307 ± 10 Ma, isto é, uma idade intra-Vestefaliana de acordo com a escala do tempo geológico de Harland et al. (1989).

Carríngton da Costa e Teixeira (1957) classificam o granito do Porto, na notícia explicativa da folha 9-C-Porto da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000, como um granito alcalino, de grão médio a grosseiro, leucocrata, de duas micas, tendo-lhe atribuído o símbolo γ_m. Torre de Assunção (1962) classifica-o como um granito leucocrata, de duas micas, de grão médio, por vezes grosseiro, raramente com tendência porfiróide. Na notícia explicativa da folha 1 da Carta Geológica de Portugal na escala 1/200000, Simões (1992) classifica o granito do Porto como sin-tectónico relativamente a F3, alóctone e de grão médio de duas micas, referenciando-o com o símbolo γ'_3.

O granito do Porto aparece sempre mais ou menos menos meteorizado à superfície, não tendo sido referidas amostras de rocha sã em trabalhos publicados anteriormente.

O estudo da meteorização de granitos do Noroeste Peninsular, onde se inclui o granito do Porto, foi tema de investigação por parte de vários autores, nomeadamente, Cotelo Neiva e Castro (1950), Cotelo Neiva et al. (1965), Bisdom (1967a, 1967b), Sanches Furtado (1973, 1981-82), Brum Ferreira (1979), Macias Vazquez e Guitian Ojea (1980), Mouraz Miranda (1985a), Sequeira Braga (1983-85, 1988), Sequeira Braga e Paquet (1987), Sequeira Braga et al. (1989, 1990), Begonha (1989, 1991), Brilha, (1992) e Ferreira Gomes et al. (1995). Os estudos da meteorização do granito do Porto são escassos e de carácter pontual, sendo de referir os realizados por Begonha e Sequeira Braga (1993, 1995) e Santos (1995). Existem estudos de caracterização geotécnica desenvolvidos por Silva Cardoso (1986), Teixeira Duarte (1986), Begonha (1989), Viana da Fonseca (1989, 1993), Viana da Fonseca et al. (1994), Santos (1995), Santos e Silva Cardoso (1995) e Begonha e Sequeira Braga (1995).

No presente capítulo é feito um breve estudo químico-mineralógico do granito do Porto, rocha-mãe dos perfis de meteorização. Com base em dados de treze perfis é estudada a petrografia das alterações.

1.2 - AMOSTRAGEM

Com o intuito de caracterizar a meteorização do granito do Porto, foram recolhidas, de treze perfis de meteorização localizados na região do Porto (Fig. 1.1), duas amostras de rocha sã não meteorizada (RS), vinte e sete de rocha meteorizada compacta (RMC) e quarenta de arenas com a estrutura conservada (AEC). As arenas são solos residuais com a estrutura da rocha-mãe conservada, correspondendo, nas literaturas inglesa e francesa, respectivamente às designações "saprolite" e "arène".

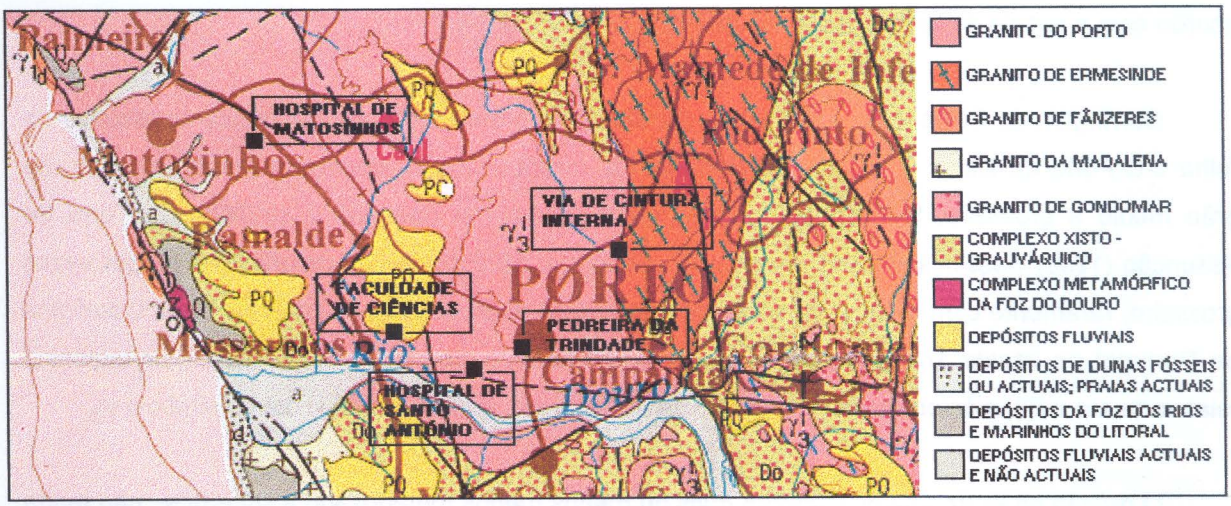

Fig. 1.1 - Localização dos perfis de meteorização estudados na região do Porto (■).

Cinco perfis situam-se nas fundações do edifício do departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto à Rua do Campo Alegre, designando-se as vinte e três amostras recolhidas por FC - G. Dezasseis amostras referenciadas como SH foram obtidas de quatro perfis localizados nas fundações do novo Hospital de Matosinhos próximo da Via Rápida. Na fundação do edifício construído na antiga Pedreira da Trindade, foram recohidas sete amostras (P4) de um perfil de meteorização. As duas amostras de rocha sã foram obtidas em dois pontos distintos da escavação, nomeadamente, a vinte e a doze metros de profundidade relativamente à cota da Rua dos Heróis e Mártires de Angola. Nas fundações da nova ala do Hospital de Santo António seleccionaram-se dois perfis de onde se recolheram dezoito amostras notadas como P3. Na Via de Cintura Interna perto da antiga Rotunda das Antas e durante a fase de escavação recolheram-se cinco amostras (VCI/A) de um perfil de meteorização.

No Quadro 1.1 apresentam-se alguns dados de cada uma das amostras estudadas, designadamente o tipo, a classificação (de acordo com a preconizada pela IAEG, 1981), a profundidade e as principais características macroscópicas.

Quadro 1.1 - Principais características das amostras utilizadas no estudo do granito do Porto.

AMOSTRA	TIPO	CLASSIFICAÇÃO	PROFUNDIDADE	CARACTERÍSTICAS MACROSCÓPICAS
		(IAEG, 1981)	(m)	
FC - G1	AEC	W4	7,0	Arena cinzenta amarelada
FC - G2	AEC	W4	6,0	Arena cinzenta amarelada
FC - G3	RMC	W3	5,0	Rocha cinzenta clara (pequeno núcleo resistente no seio da arena)
FC - G4	AEC	W4-W5	4,0	Arena amarela
FC - G5	AEC	W4-W5	3,0	Arena amarela
FC - G7	RMC	W3	6,3	Rocha cinzenta amarelada, dura, mais meteorizada que FC - G23B
FC - G8	AEC	W4-W5	3,4	Arena bege porosa
FC - G9	AEC	W5	2,0	Arena amarela muito porosa
FC - G10	RMC	W3	6,7	Rocha cinzenta bege, dura, mais meteorizada que FC - G23B
FC - G11	RMC	W3	6,2	Rocha cinzenta (pequeno núcleo resistente no seio da arena)
FC - G12	AEC	W4	5,5	Arena alaranjada
FC - G13	AEC	W4	4,0	Arena bege
FC - G14	AEC	W5	3,0	Arena amarelada
FC - G15	AEC	W4	6,5	Arena cinzenta amarelada
FC - G16	AEC	W4	5,0	Arena cinzenta amarelada
FC - G17	AEC	W5	1,8	Arena alaranjada porosa
FC - G18	AEC	W5	1,3	Arena alaranjada porosa
FC - G19	AEC	W5	0,5	Arena alaranjada
FC - G20	AEC	W5	0,5	Arena alaranjada
FC - G21	AEC	W5	0,5	Arena alaranjada
FC - G22	AEC	W4-W5	1,5	Arena amarelada
FC - G23A	RMC	W3	8,5	Rocha cinzenta clara acastanhada mais meteorizada que FC - G23B
FC - G23B	RMC	W3	8,5	Rocha cinzenta clara acastanhada
P3	RMC	W3	0,0	Rocha cinzenta clara amarelada
P3.1	AEC	W4	7,0	Arena amarelada
P3.2	AEC	W4	5,1	Arena amarelada
P3.3	AEC	W4	3,1	Arena amarelada
P3.4	AEC	W4	1,9	Arena amarelada
P3.5	RMC	W3	3,1	Rocha bege clara (pequeno núcleo resistente no seio da arena)
P3.6	AEC	W4	9,0	Arena amarelada
P3.7	AEC	W4	5,1	Arena amarelada
P3.8	AEC	W4	1,9	Arena amarelada
P3.9	AEC	W4	1,0	Arena amarelada
P3.10	RMC	W3	11,0	Rocha cinzenta, um pouco mais meteorizada que P3.18
P3.11	RMC	W3		Rocha acastanhada clara mais meteorizada que P3.16
P3.14	RMC	W3		Rocha bege amarelada, bastante mais meteorizada que P3.11
P3.15	RMC	W3		Rocha acastanhada, mais meteorizada que P3.10
P3.16	RMC	W3		Rocha bege amarelada um pouco mais meteorizada que P3.15
P3.17	RMC	W3		Rocha bege amarelada
P3.18	RMC	W3		Rocha cinzenta clara, dura um pouco mais meteorizada que P3.17
P3.19	RMC	W3		Rocha cinzenta clara, dura, um pouco mais meteorizada que P3.18
P4.1	RMC	W3	7,1	Rocha cinzenta clara, dura
P4.3	RS	W1	12,0	Rocha não meteorizada, cinzenta clara, muito dura
P4.5	RMC	W3		Rocha cinzenta clara, dura, inclui superfície de diaclase
P4.6	RMC	W3		Rocha cinzenta clara, dura, inclui superfície de diaclase
P4.9	RS	W1	20,0	Rocha não meteorizada, cinzenta clara, muito dura
P4.10	AEC	W4-W5	3,0	Arena branca
P4.11	AEC	W4-W5	0,8	Arena branca
SH1	RMC	W3	1,5	Rocha bege clara, dura
SH2	RMC	W3		Rocha amarela, mais meteorizada e menos dura que SH1
SH3	RMC	W3	3,5	Rocha bege clara, dura, idêntica a SH1
SH4	RMC	W3		Rocha bege acinzentada, menos meteorizada que SH1
SH5	AEC	W4	2,7	Arena bege acastanhada
SH6	RMC	W3	2,7	Rocha bege acinzentada (núcleos resistentes no seio da arena)
SH7	AEC	W4	1,7	Arena bege
SH8	RMC	W3	0,9	Rocha bege clara (núcleo resistente no seio da arena)
SH9	AEC	W4	2,85	Arena com bandas alternadas beges e amarelas
SH10	AEC	W4	1,85	Arena bege acinzentada
SH11	AEC	W4	0,65	Arena acastanhada
SH12	AEC	W4	2,8	Arena cinzenta clara
SH13	AEC	W4	1,8	Arena cinzenta clara
SH14	AEC	W5	0,6	Arena bege acastanhada
SH15	AEC	W4	2,5	Arena amarelada

Quadro 1.1 - Principais características das amostras utilizadas no estudo do granito do Porto (continuação).

AMOSTRA	TIPO	CLASSIFICAÇÃO (IAEG, 1981)	PROFUNDIDADE (m)	CARACTERÍSTICAS MACROSCÓPICAS
SH16	AEC	W4-W5	1,8	Arena alaranjada
VCI/A1	RMC	W3	6,4	Rocha bege com manchas alaranjadas, mais meteorizada que VCI/A5
VCI/A2	AEC	W4	6,1	Arena bege amarelada
VCI/A3	AEC	W4	4,7	Arena bege amarelada
VCI/A4	AEC	W5	2,2	Arena vermelha alaranjada
VCI/A5	RMC	W3	6,5	Rocha cinzenta clara, dura

1.3 - CLASSIFICAÇÃO PETROGRÁFICA E QUÍMICA

A partir de amostras de rocha sã e de rocha meteorizada compacta, executaram-se lâminas polidas que permitiram o estudo petrográfico do granito e a obtenção de análises químicas pontuais de feldspatos por MEV-EDS. A caracterização química do granito incidiu apenas sobre as duas amostras de rocha sã.

1.3.1 - Estudo petrográfico e mineralógico

O granito do Porto é um granito de grão médio de duas micas com textura hipidiomórfica granular, por vezes com tendência porfiróide. Quando não meteorizado apresenta cor cinzenta clara e aspecto muito homogéneo. É constituído por quartzo, microclina, plagioclase, moscovite e biotite, tendo como minerais acessórios o zircão, a apatite e a silimanite (fibrolite). Na Fig. 1.2 apresentam-se alguns aspectos petrográficos do granito do Porto, incluindo os efeitos da acção dos fenómenos tardi-a pós-magmáticos.

O quartzo apresenta-se como cristais anédricos com extinsão rolante, constituindo, por vezes, plagas que envolvem outros minerais. Contém inclusões de plagioclase e apatite, formando, por vezes, associações simplectíticas com a mica branca secundária.

A microclina, frequentemente pertítica (Fig. 1.2a), ocorre sob a forma de cristais anédricos, por vezes subeuédricos com maclas bem definidas. Apresenta normalmente um empoeiramento da superfície do cristal. Brilha (1992), citando Meunier (1980) e Anand (1985), refere que este fenómeno resulta da presença de caulinite ou da presença de misturas de haloisite, caulinite, gibsite e restos submicroscópicos de feldspato. A microclina pertítica constitui, por vezes, cristais subeuédricos de dimensões superiores às dos outros minerais, contendo inclusões de plagioclase de composição idêntica à plagioclase matricial. Fenómenos de substituição por micas brancas secundárias dão-se, quer no interior dos cristais quer no contacto com a moscovite primária. As composições em molécula ortósica (Or), albítica (Ab) e anortítica (An), obtidas por MEV-EDS, foram projectadas no diagrama Ab-Or-An (Fig. 1.3), sendo a composição média 92,8% Or - 5,7% Ab - 1,5% An.

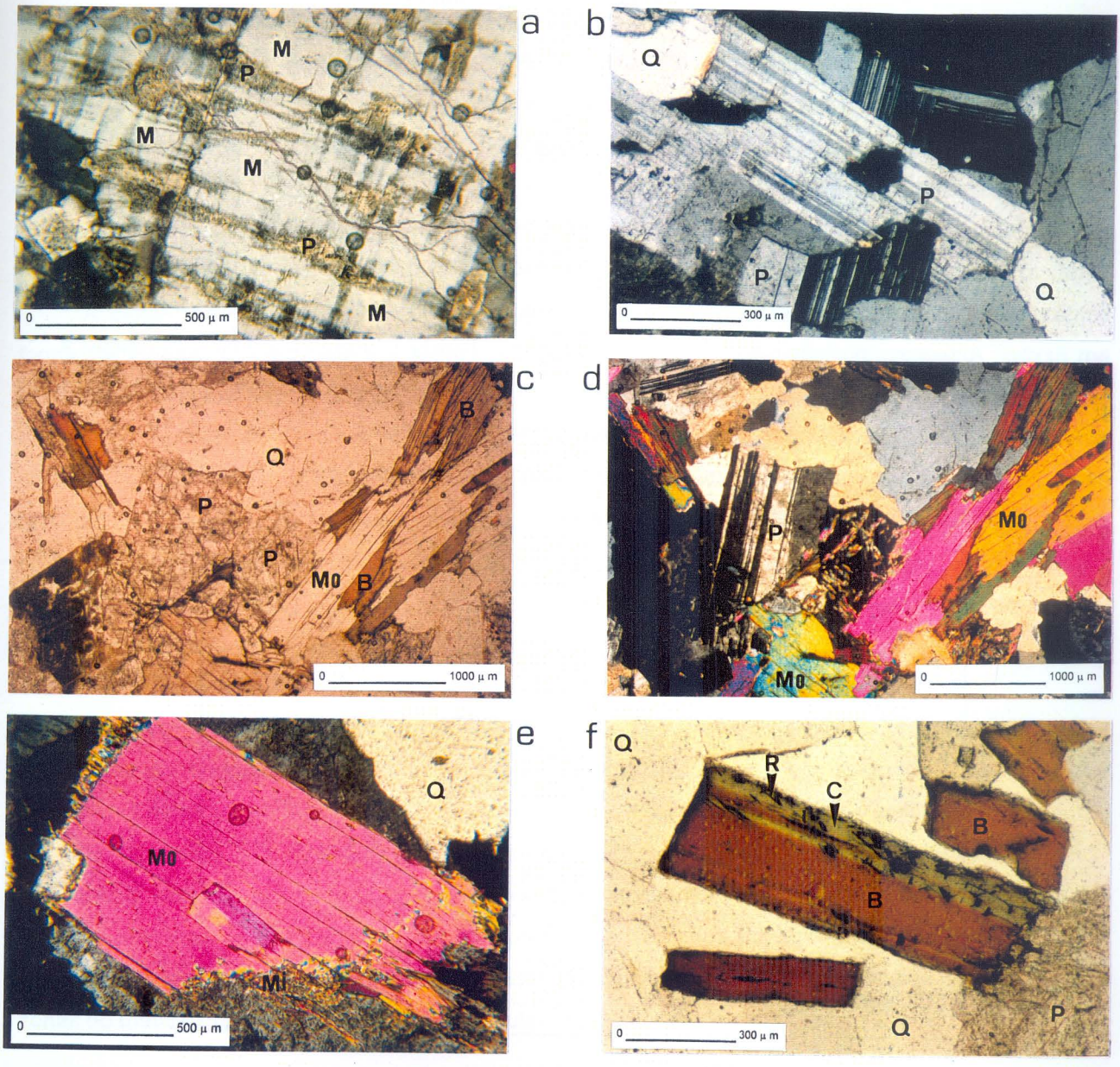

Fig. 1.2 - Aspectos petrográficos da rocha sã.

a) microclina (M) pertítica; b) cristais euédricos ou subeuédricos de plagioclase (P) com macla da albite nítida; c) aspecto geral do granito são com plagioclase moscovitizada; d) plagioclase moscovitizada principalmente no núcleo; e) moscovite primária (Mo) e micas brancas secundárias do tipo i) (Mi); f) formação de cristais aciculares de rútilo (R) associados à cloritização (C) da biotite (B). (Q) - quartzo.

Os cristais de plagioclase são subeuédricos, em alguns casos euédricos e apresentam macla da albite nítida (Fig. 1.2bd). A plagioclase aparece frequentemente como inclusão na microclina e raramente contém inclusões de apatite. Exibe moscovitização generalizada, frequentemente preponderante ao longo dos planos de macla e fissuras (Fig. 1.2c), por vezes circunscrevendo-se, quase exclusivamente, ao núcleo dos cristais (Fig. 1.2d). As palhetas micáceas apresentam cores de polarização entre fins de 1ª ordem e início de 2ª ordem e clivagem nítida. No contacto com cristais de moscovite primária verifica-se igualmente a substituição da plagioclase por micas brancas secundárias. Uma segunda geração de plagioclases está representada na pertitização do feldspato potássico. Verificou-se que as composições das plagioclases primárias e secundárias são idênticas. As análises de plagioclases, obtidas por MEV-EDS, envolveram cristais matriciais primários (núcleo e bordos), inclusões na microclina e ainda plagioclase secundária (vénulas no interior de microclina pertítica) de amostras de rocha sã e de rocha meteorizada compacta. Todos os resultados foram considerados conjuntamente, uma vez que não se registou qualquer variação significativa nos teores em óxidos. A sua composição situa-se entre a albite e a oligoclase ácida (7 a 14% An), sendo a composição média 0,7% Or - 90,3% Ab - 9,0% An. A Fig. 1.3 apresenta a projecção de análises químicas por MEV-EDS no diagrama Ab-Or-An, efectuadas em feldspatos de amostras de rocha sã e de rocha meteorizada compacta do granito do Porto, verificando-se uma grande homogeneidade nas composições de cada uma das duas fases feldspáticas.

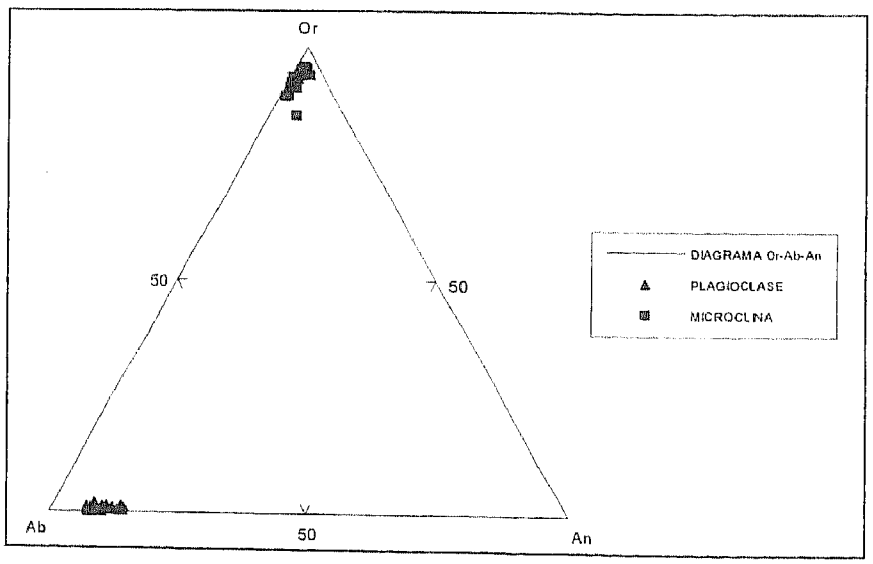

Fig. 1.3 - Projecção das composições, obtidas por MEV-EDS, de feldspatos do granito do Porto no diagrama Ab-Or-An.

A moscovite domina nitidamente relativamente à biotite. A moscovite ou mica branca primária ocorre em cristais subeuédricos ou anédricos com contornos nítidos. Apresenta clivagens bem individualizadas, por vezes arqueadas. As secções são límpidas com cores de polarização vivas de 2ª ordem (Fig. 1.2e). Observam-se também micas brancas secundárias que ocorrem sob a forma de

palhetas subeuédricas com cores de polarização amarela pálida. Estão associadas sobretudo à moscovitização da plagioclase, quer no interior dos cristais (ao longo dos planos de macla e fissuras ou no núcleo dos cristais), quer, ainda, no contacto entre a plagioclase e a moscovite (primária) (Fig. 1.2e), constituindo as micas brancas secundárias de tipo i) de Brilha (1992). Dispõem-se com frequência paralelamente, quer aos planos de macla das plagioclases, quer aos contactos dos outros minerais. Ocorrem igualmente micas brancas secundárias sob a forma de feixes que atravessam sobretudo a microclina e a moscovite, constituindo as micas brancas secundárias de tipo ii) de Brilha (1992). Os feixes são formados por palhetas de reduzida dimensão associadas à silimanite (fibrolite). As cores de polarização das palhetas são idênticas às das micas brancas secundárias tipo i). Observou-se ainda a ocorrência de associações simplectíticas de mica branca secundária e quartzo associadas à moscovitização da plagioclase.

A biotite aparece em quantidade relativamente reduzida no granito do Porto. Surge sob a forma de cristais subeuédricos ou anédricos com pleocroísmo que varia do castanho claro a castanho avermelhado forte. Contém inclusões de zircão e respectivos halos pleocróicos e ainda de apatite. Alguns cristais mostram concentrações de óxidos de ferro e titânio (leucoxena) nos bordos e segundo os planos de clivagem e fissuras. Observa-se, igualmente, a cloritização da biotite, afectando a totalidade dos cristais ou zonas bem delimitadas por planos de clivagem, de que resulta uma alternância de folhetos biotíticos e cloríticos (Fig. 1.2f). A clorite apresenta tons verdes acastanhados e cores de polarização anómalas. Associada à cloritização observam-se, por vezes, cristais aciculares de rútilo (Fig. 1.2f).

Relativamente aos minerais acessórios, o zircão ocorre incluso na biotite, como foi referido anteriormente. A apatite ocorre como inclusão na biotite, plagioclase e quartzo ou ainda como mineral matricial, usualmente como cristais euédricos ou subeuédricos de dimensão pequena. A silimanite (fibrolite) apresenta-se normalmente associada às micas brancas secundárias tipo ii), constituindo feixes que atravessam a microclina e a moscovite. Este fenómeno está bem patente em algumas amostras de rocha meteorizada compacta recolhidas nas fundações do novo Hospital de Matosinhos e do edifício de Física da Faculdade de Ciências, estando provavelmente associado a zonas do maciço granítico que estiveram particularmente submetidas a fortes tensões.

A deformação do granito é testemunhada microscopicamente, pelo aparecimento de micas brancas secundárias tipo ii) e de fibrolite associadas em feixes que atravessam a microclina e a moscovite primária, pelo arqueamento dos planos de clivagem das micas e pela extinsão rolante do quartzo e de alguns cristais de moscovite. Estas características foram também referidas por Brilha (1992) no estudo do leucogranito de Abelheira (integrado na mancha Belinho-Aldreu dos granitos $\gamma_{n'm}$ referidos por Teixeira e Medeiros (1969) e classificado por Simões (1992) como sin-tectónico relativamente a F3, alóctone e de grão médio de duas micas γ'_3).

Estudos feitos por DRX na fracção < 2 μm com intercalação de hidrazina confirmaram a presença de clorite bem cristalizada e a ausência de caulinite nas amostras de rocha sã de granito do Porto (Begonha e Sequeira Braga, 1995). De facto, verifica-se (Fig. 1.4) que o pico correspondente à reflexão (002) a 7,04 Å (normal) não expande com o tratamento com hidrazina (7,08 Å). Por outro lado, a deslocação da reflexão (001) a 14,05 Å (normal) para 13,62 Å (aquecimento), o valor da reflexão (004) a 3,53 Å (normal) e a presença de um pico a 4,71 Å (normal), correspondente à reflexão (003), indicam segundo Moore e Reynolds (1989) a presença de clorite. Raros interestratificados irregulares de clorite/esmectite foram detectados pelas morfologias das reflexões 14,05 Å (normal) e por uma fase expansiva a 16,68 Å (glicol).

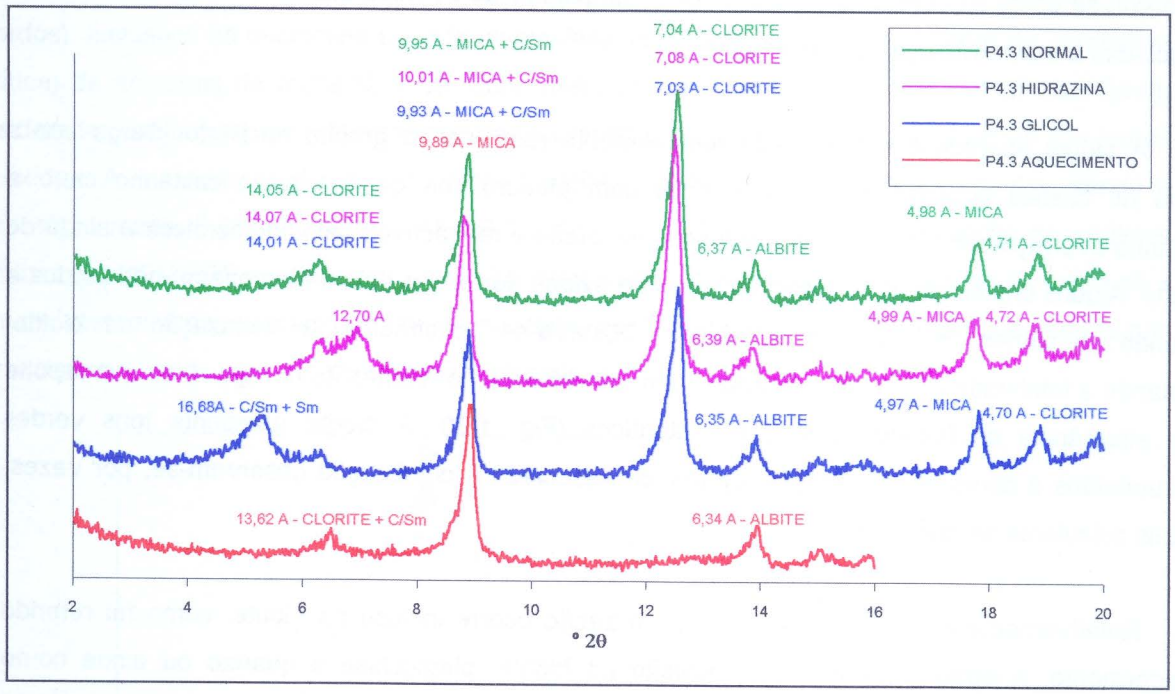

Fig. 1.4 - Difractogramas da fracção < 2 μm da amostra de rocha sã P4.3.

A decomposição de espectros de DRX é muito útil na identificação dos interestratificados e das fases expansivas. Identificaram-se no intervalo 5 a 7 °2θ (Cu,kα) as reflexões a 14,36 Å e 14,11 Å (Fig. 1.5) resultantes da decomposição da reflexão inicial a 14,05 Å. Na amostra glicolada, identificaram-se no intervalo 3 a 7 °2θ (Cu,kα) três reflexões: 17,37 Å, 16,88 Å e 14,17 Å (Fig. 1.6) resultantes das reflexões iniciais a 16,68 Å e 14,01 Å. Deste modo, foi possível confirmar a presença de clorite a 14,17 Å e identificar uma esmectite pura a 17,37 Å e um interestratificado irregular clorite/esmectite a 16,88 Å.

Usando os resultados desta decomposição dos espectros como dados no programa NEWMOD© (Reynolds, 1985), obteve-se uma estimativa de 90% de folhetos esmectíticos no interestratificado clorite/esmectite.

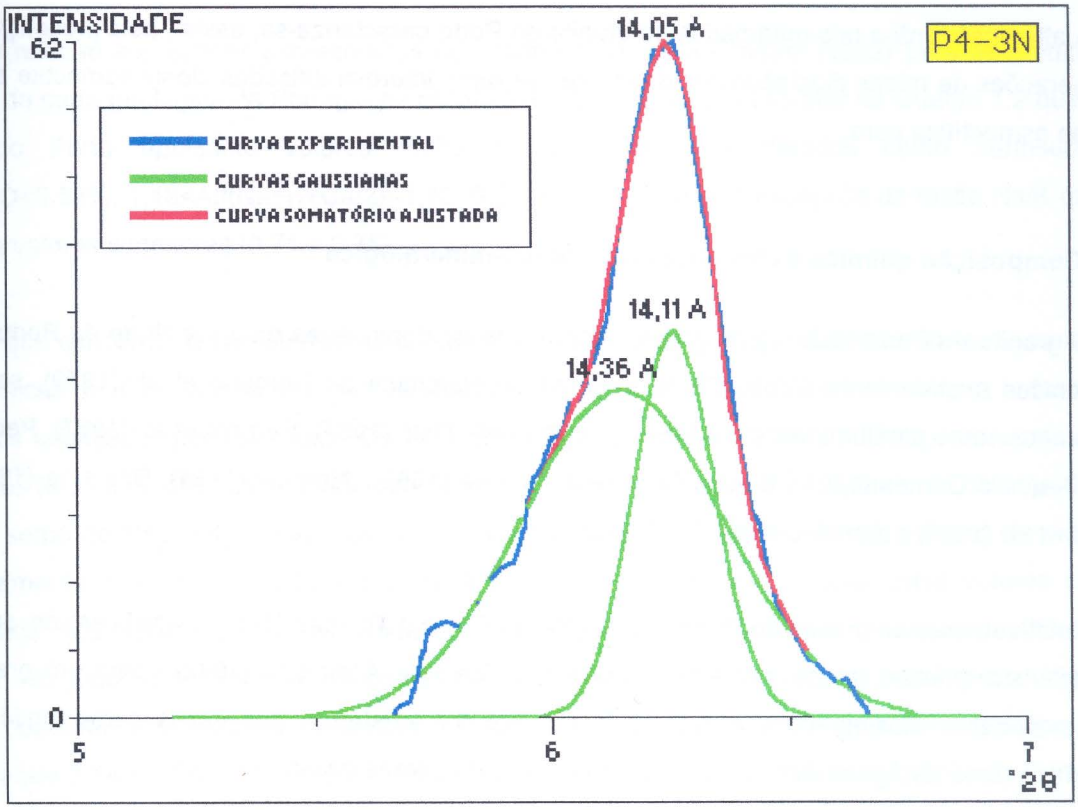

Fig. 1.5 - Resultados obtidos pelo programa DECOMPXR©.

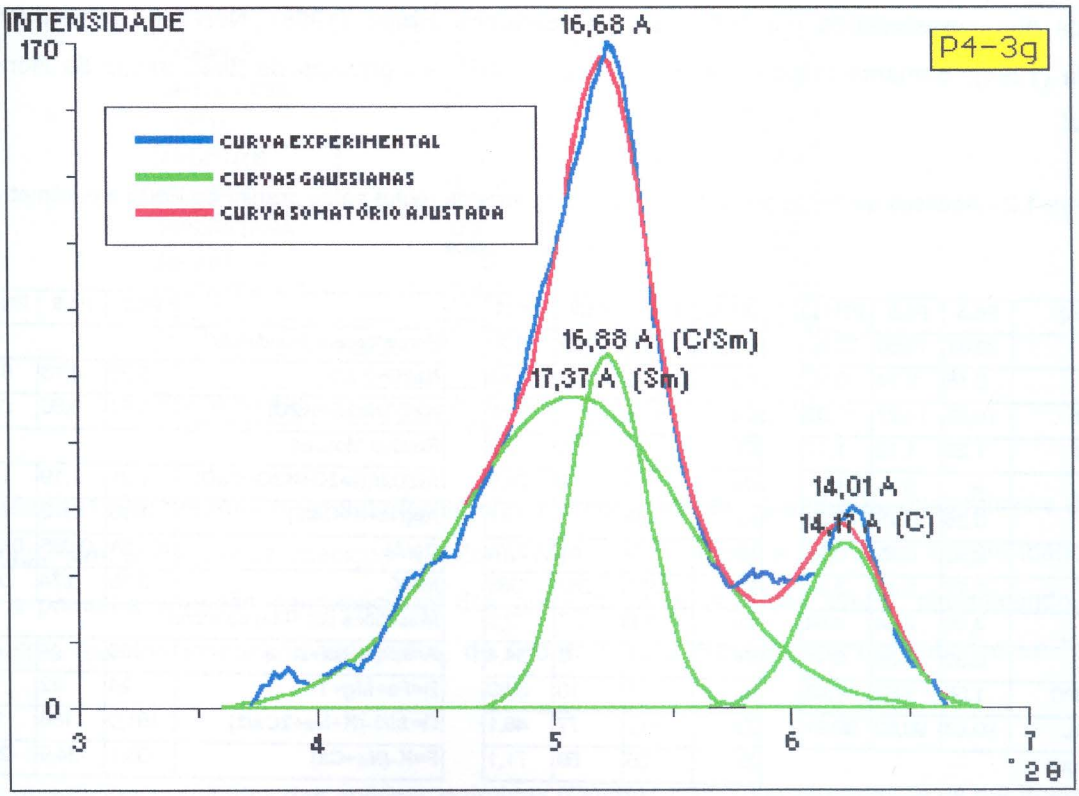

Fig. 1.6 - Resultados obtidos pelo programa DECOMPXR©.

A alteração tardi-a pós-magmática do granito do Porto caracteriza-se, assim, pela presença de várias gerações de micas dioctaédricas, de clorite, de raros interestratificados clorite/esmectite e de uma fase esmectítica pura.

1.3.2 - Composição química e classificação químico-mineralógica

O granito do Porto inclui-se no grupo dos granitos de duas micas da zona Norte de Portugal, sin-tectónicos relativamente à fase F3 da deformação Hercínica de Noronha et al. (1979), sendo considerados como peraluminosos por Neiva (1983, 1994), Dias (1987), Ferreira et al. (1987), Pereira (1988), Neiva e Gomes (1991), Santos Oliveira e Cramez (1992), Almeida (1994), Beetsma (1995), Almeida et al. (1995) e Almeida et al. (1997) entre outros.

Relativamente ao granito do Porto, Carríngton da Costa e Teixeira (1957) classificam-no, sob o ponto de vista químico, como um granito alcalino e Torre de Assunção (1962) como um granito fundamentalmente alcalino com variações locais que lhe conferem por vezes certa tendência monzonítica (área de Águas Santas) ou calco-alcalina sódica (área da Areosa).

Três análises químicas de rocha sã de granito do Porto (Quadro 1.2) comprovam o carácter peraluminoso do granito, variando a razão molar (A/NKC) entre 1,19 e 1,25. Estes valores são idênticos aos apresentados por Neiva (1983), Sequeira Braga (1988), Neiva e Gomes (1991), Almeida (1994), Beetsma (1995) e Almeida et al. (1995) em granitos de duas micas do Norte de Portugal.

Quadro 1.2 - Análises químicas ponderais de três amostras de rocha sã de granito do Porto e parâmetros químicos calculados.

(%)	P4.3	P4.9	PH11
SiO2	72,81	73,50	72,58
TiO2	0,16	0,14	0,15
Al2O3	14,63	14,21	15,03
Fe2O3	1,25	1,12	1,17
MnO	tr	tr	tr
MgO	0,26	0,25	0,23
CaO	0,55	0,58	0,51
Na2O	3,77	3,69	3,66
K2O	4,48	4,44	4,64
P2O5	0,36	0,36	0,41
P1000°C	1,55	1,52	1,43
TOTAL	99,83	99,82	99,81

tr - traços

(PPM)	P4.3	P4.9	PH11
Ba	171	159	138
Be	3,4	1,79	5,44
Co	0	0	0,51
Cr	21	20	5,9
Cu	29	19	26,6
Nb	9	7	7,81
Ni	12	11	2,78
Rb	326	283	365
Sc	2,9	2,7	2,2
Sr	42	48	34,4
V	11	10	5,89
Zn	112	77	46,1
Zr	65	59	71,1

	P4.3	P4.9	PH11
Percentagens Ponderais			
Na2O+K2O	8,25	8,13	8,30
K2O/(Na2O+K2O)	0,54	0,55	0,56
Razões Molares			
Al2O3/(Na2O+K2O+CaO)	1,21	1,19	1,25
Al/(Na+K+Ca/2)	1,15	1,13	1,18
Ca/Al	0,051	0,055	0,046
Na/K	0,75	0,74	0,71
Milicatiões por 100g de rocha			
A=Al-(K+Na+2Ca)	50	44	60
B=Fe+Mg+Ti	24	22	22
Q=Si/3-(K+Na+2Ca/3)	181,0	188	180
F=K-(Na+Ca)	-36,1	-34,9	-28,4

Em relação aos índices apresentados por Santos Oliveira e Cramez (1992) para os granitos sin-F3 γ'_3 da carta geológica de Portugal na escala 1/200000, pode-se constatar no Quadro 1.2 que o granito do Porto apresenta valores muito próximos dos considerados como intrínsecos (0,51<CaO<0,58%; 1,13<Al/(Na+K+Ca/2)<1,18; 0,046<Ca/Al<0,055), à excepção da razão Na/K que apresenta valores superiores (0,71 a 0,75).

No que concerne às características apontadas por Beetsma (1995), relativamente aos granitos de duas micas sin-F3, pode-se verificar no Quadro 1.2 que o granito do Porto obedece a todos os parâmetros avançados por este autor. Os valores de SiO_2 são altos (72,58 a 73,50%), os teores de CaO baixos (0,51 a 0,58%), os de P_2O_5 relativamente altos (0,36 a 0,41%) e, quanto ao balanço dos álcalis, a soma de Na_2O+K_2O assim como a razão $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ apresentam valores elevados respectivamente entre 8,13 e 8,30% e entre 0,54 e 0,56. De um modo geral estes valores são semelhantes aos apresentados por Sequeira Braga (1988), relativamente ao leucogranito de Abelheira. No Quadro 1.3 indicam-se os resultados da Norma CIPW obtida a partir das análises químicas ponderais apresentadas no Quadro 1.2. Os quantitativos normativos de corindo situados no intervalo entre 3,14 e 4,04% comprovam uma vez mais o carácter peraluminoso do granito do Porto.

Quadro 1.3 - Resultados ponderais da norma CIPW obtida a partir das análises químicas das amostras de rocha sã.

(%)	P4.3	P4.9	PH11
QUARTZO	33,18	34,44	33,25
ORTÓCLASE	26,48	26,24	27,42
ALBITE	31,90	31,22	30,97
ANORTITE	0,38	0,53	0,00
CORINDO	3,44	3,14	4,04
HIPERSTENA	0,65	0,62	0,57
HEMATITE	1,25	1,12	1,17
APATITE	0,83	0,83	0,95
RÚTILO	0,16	0,14	0,15
PLAGIOCLASE	An 1	An 2	An 0

Beetsma (1995) reafirma o carácter fortemente peraluminoso dos granitos de duas micas e dos leucogranitos sin-F3 de vários maciços da Zona Norte Portuguesa e da Zona Centro-Ibérica, referindo a pequena variação composicional dos granitos de duas micas sin-F3, classificando-os como granitos (sentido restrito) e adamelitos, de acordo com a classificação de Debon e Le Fort (1983).

Atendendo aos resultados das análises químicas (Quadro 1.2), determinaram-se os parâmetros A (A=Al-(K+Na+2Ca)), B (B=Fe+Mg+Ti), Q (Q=Si/3-(K+Na+2Ca/3)) e F (F=K-(Na+Ca)) calculados a partir do número de milicatiões dos elementos em 100g de rocha. De seguida projectaram-se os

valores dos parâmetros nos diagramas Q-F (Fig. 1.7) e A-B (Fig. 1.8) propostos por Debon e Le Fort (1983).

No digrama Q-F (Fig. 1.7), as amostras de granito do Porto caem no campo dos granitos e adamelitos, confirmando os resultados obtidos por Beetsma (1995) relativos a outros granitos de duas micas sin-F3 do Norte de Portugal.

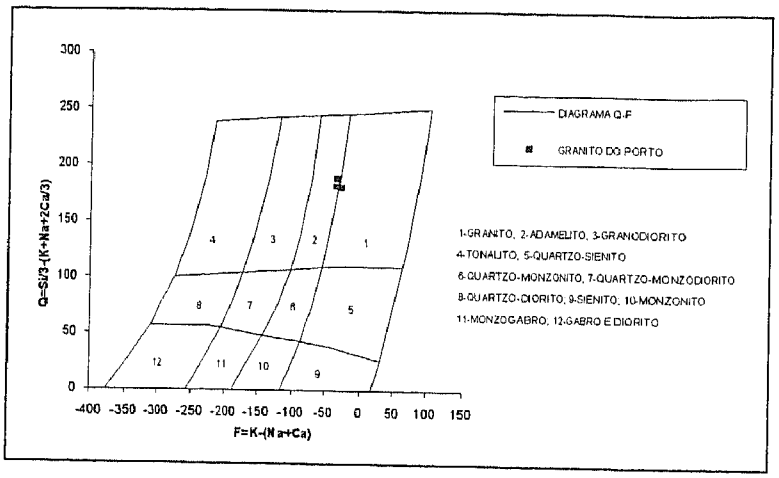

Fig. 1.7 - Projecção das amostras de granito do Porto no diagrama Q-F de Debon e Le Fort (1983).

No diagrama A-B (Fig. 1.8), todas as amostras de granito do Porto são peraluminosas, caindo no sector I e, simultaneamente, no campo dos leucogranitos, mostrando a predominância da moscovite relativamente à biotite. A percentagem ponderal de biotite calculada a partir do parâmetro B varia de 4,0 a 4,3% nas amostras de granito do Porto. Estes resultados estão de acordo com as observações petrográficas que evidenciam a abundância de moscovite, quer primária quer secundária.

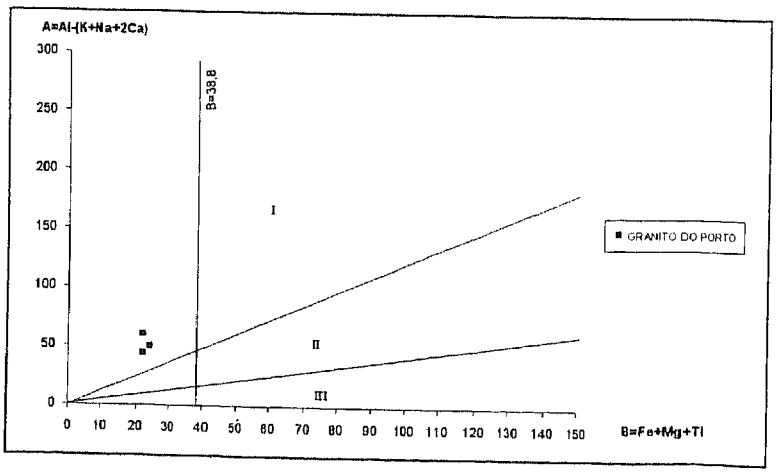

Fig. 1.8 - Projecção das amostras de granito do Porto no diagrama A-B de Debon e Le Fort (1983).

1.4 - METEORIZAÇÃO

As rochas formam-se, na generalidade dos casos, em condições de temperatura e pressão muito diferentes das existentes próximo ou à superfície da Terra. A adaptação às novas condições a que estão submetidas na zona superficial constitui a meteorização, que se manifesta por transformações mineralógicas, químicas e estruturais determinantes das características físicas e geotécnicas das rochas, solos e maciços.

A meteorização do granito em climas temperados designa-se normalmente por arenização, não se verificando uma modificação da estrutura original da rocha ou do maciço rochoso. As arenas são o produto final da alteração meteórica in situ do granito. Caracterizam-se por uma meteorização do tipo esquelética e apresentam a estrutura da rocha-mãe conservada, comportando-se como solos sob o ponto de vista da Geotecnia. No que concerne à granulometria, a fracção areia é dominante. Dado não terem sido submetidas a qualquer transporte, as arenas incluem-se na designação geotécnica de solos residuais.

Sequeira Braga et al. (1989, 1990) propõem que a arenização seja considerada como um um dos grandes sistemas mundiais de alteração meteórica. Verificam que a meteorização na Europa atlântica é esquelética com perdas de material entre os 10 e 46%, existindo uma zonalidade climática dos minerais secundários, traduzida por um grau de evolução mineralógica crescente com o aumento da temperatura, desde o Norte até ao Sul: vermiculite e interestratificados 2:1 dominantes na Escandinávia e Escócia; caulinite e sobretudo gibsite dominantes na Galiza, Espanha central e Noroeste de Portugal; e mistura das duas na Europa atlântica média (Cornualha, Maciços Armoricano e Central). Sequeira Braga (1988), Sequeira Braga et al. (1989, 1990) e Pédro (1993) referem, ainda, a contradição existente na arenização entre a quantidade fraca de minerais secundários e o seu elevado grau de evolução mineralógica, contrariamente ao que sucede nas zonas de climas quentes onde há uma certa coerência entre o tipo e o grau de meteorização.

Em Portugal, estudos de caracterização mineralógica e química da meteorização de granitos foram levados a efeito por Cotelo Neiva e Castro (1950), Cotelo Neiva et al. (1965), Aires-Barros (1971), Sanches Furtado (1973, 1981-82), Brum Ferreira (1979), Sequeira Braga (1983-85, 1988), Mouraz Miranda (1985a), Sequeira Braga e Paquet (1987), Sequeira Braga et al. (1989, 1990), Brilha e Sequeira Braga (1991), Brilha et al. (1991), Brilha (1992), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1995) e Santos (1995).

1.4.1 - Características gerais dos perfis de meteorização do granito do Porto

O granito do Porto aflora numa região de clima mediterrânico com influência atlântica, caracterizado por amplitudes térmicas diurnas e anuais pouco significativas, valores de precipitação média anual muito elevados, mas com Verões secos. Os valores publicados pelo Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica (1988, 1990) referentes à Estação Meteorológica da Serra do Pilar para os períodos de 1941-1970 e de 1951-1980, indicam valores de temperatura média anual de 14,5 °C, temperatura mínima absoluta de -4,1 °C, temperatura máxima absoluta de 39,9 °C, valor de precipitação média anual próximo de 1200 milímetros e número médio de dias por ano com precipitação superior a 0,1 milímetros aproximadamente de 148 dias. Estas características climáticas e as boas condições de drenagem favorecem a meteorização do granito do Porto que aflora sempre mais ou menos meteorizado.

A frente de meteorização atinge em muitos locais profundidades superiores a vinte metros, sendo as características mais marcantes dos perfis a preservação da estrutura original da rocha, a sua heterogeneidade e a grande variabilidade da espessura das arenas. No estudo da meteorização dos perfis do granito do Porto foi adoptada a classificação proposta pela IAEG (1981) que segue de perto a classificação apresentada por Dearman (1976).

A preservação da estrutura original do granito do Porto mantém-se mesmo nas arenas de topo dos perfis, incluindo a manutenção das diaclases, normalmente identificadas por preenchimentos de natureza mais ou menos argilosa.

A heterogeneidade da meteorização manifesta-se pelo aparecimento de perfis muito variados desde a base até ao topo. Ocorrem perfis com rocha compacta (de grau W3) na base e arenas (de grau W4) no topo (Fig. 1.9a); perfis onde ocorre exactamente o inverso (Fig. 1.9b) e perfis de arenas com blocos de rocha (de grau W3) no seu seio (Fig. 1.9c).

A variação da espessura das arenas é patente em muitos locais onde, a poucos metros da rocha meteorizada compacta aflorante, surgem arenas com nove ou mais metros de possança, como sucede nos perfis 1 e 2 da fundação da nova ala do Hospital de Santo António distanciados apenas de quinze metros (Fig. 1.9b, d).

No granito do Porto não se formam verdadeiras bolas, mas blocos resistentes de rocha meteorizada compacta (Fig. 1.9c) sem a perfeição de forma e dimensão evidenciadas em alguns granitos biotíticos.

Outra característica que comprova a heterogeneidade dos perfis é a variação da densidade

aparente da base ao topo. Os valores da densidade aparente variam entre 1,33 e 1,96 nas amostras de arenas com a estrutura conservada, 2,22 e 2,62 nas amostras de rocha meteorizada compacta e entre 2,63 e 2,65 nas amostras de rocha sã.

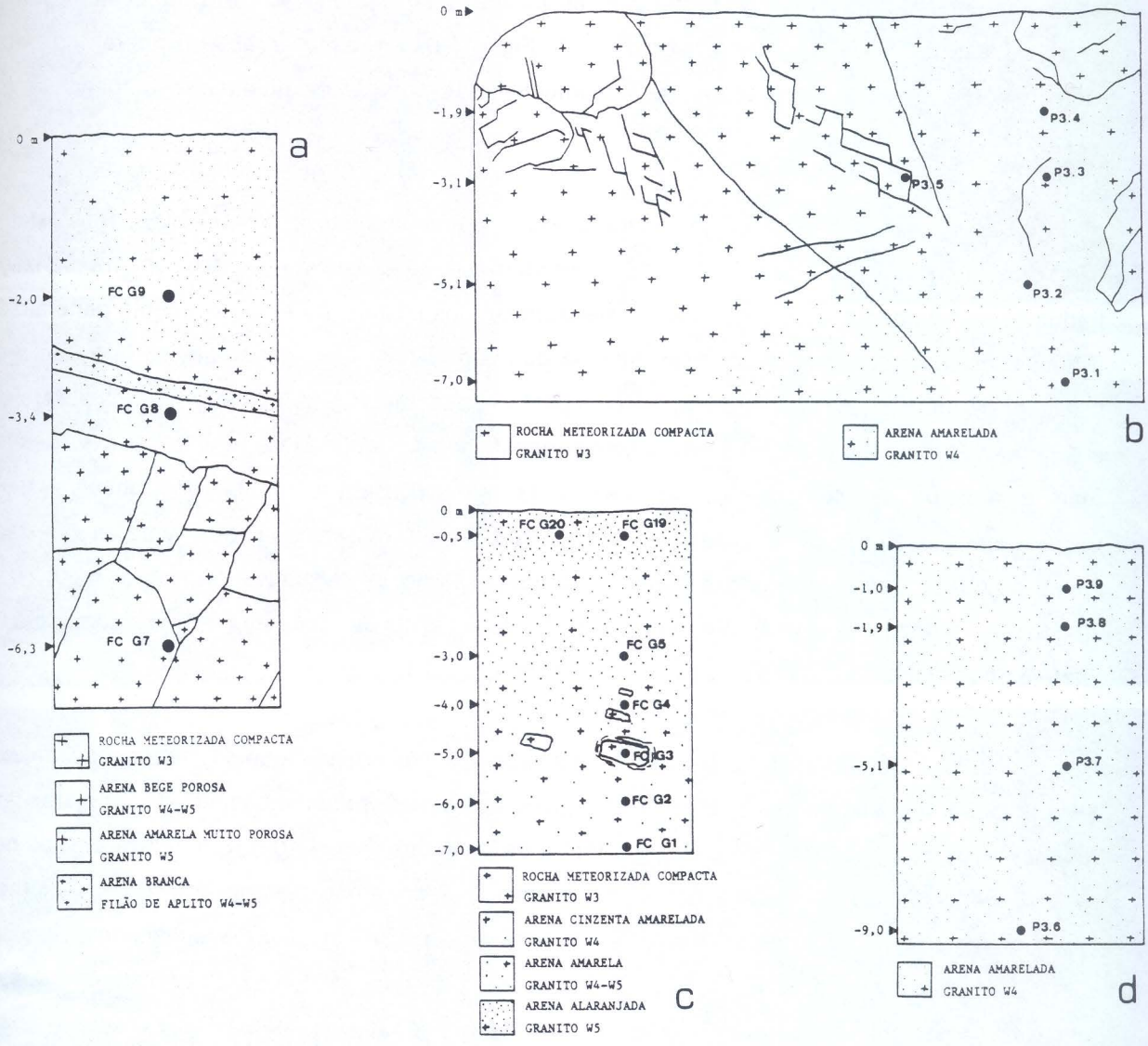

Fig. 1.9 - Esquemas de alguns dos perfis de meteorização do granito do Porto; a) Faculdade de Ciências-perfil 1; b) Hospital de Santo António-perfil 1; c) Faculdade de Ciências-perfil 4; d) Hospital de Santo António-perfil 2.

1.4.2 - Petrografia da rocha meteorizada compacta (RMC)

A partir da observação ao microscópio óptico de lâminas delgadas e polidas de amostras de rocha meteorizada compacta identificaram-se dois tipos de microfracturas. O primeiro tipo é constituído por microfracturas inter e intragranulares de tendência rectilínea com intersecções angulosas, já observadas em lâminas de rocha sã, e que correspondem às microfracturas estruturais de Bisdom (1967a, 1967b). Com a meteorização aparece um segundo tipo de microfracturas mais

ramificadas e sinuosas correspondente às microfracturas de meteorização referidas pelo mesmo autor. Os dois tipos de fracturas associam-se, constituindo microfracturas de tipo dendrítico, particularmente evidentes na fragmentação dos cristais de plagioclase. Com o decorrer do processo de meteorização aumentam o número e espessura das microfracturas, contribuindo para a desagregação de todo o material rochoso. A Fig. 1.10ab mostra o aspecto geral da rocha meteorizada compacta, nomeadamente o aumento da fissuração relativamente à rocha sã e a caulinização da plagioclase.

A plagioclase é o mineral que mais rapida e profundamente é meteorizado. Nos estádios iniciais de meteorização, alguns cristais apresentam macla de albite bem evidente e, a meteorização traduz-se na fragmentação e por vezes na anastomose dos cristais; no empoeiramento generalizado (Fig. 1.10c) correspondente à corrosão intensa das superfícies, nomeadamente do tipo buracos e sulcos prismáticos de corrosão ("prismatic etch pits" e "prismatic etch trenches") referidos por Baynes e Dearman (1978a,c) e à formação de caulinite identificada por MEV-EDS (Fig. 1.10d). Nos estádios mais avançados de meteorização, as maclas de albite passam a ser ou não observáveis ou unicamente visíveis nos bordos dos cristais. Muitos cristais mostram-se totalmente meteorizados como sucede em amostras respeitantes a pequenos blocos resistentes de rocha meteorizada compacta inseridos nas arenas. A composição das plagioclases da rocha meteorizada compacta não difere da das amostras de rocha sã como foi referido em 1.3.1.

A biotite é o mineral que a seguir à plagioclase evidencia desde logo os efeitos resultantes da meteorização, nomeadamente o afastamento gradual dos seus folhetos seguido de enrolamento e, raramente, de encurvadura dos cristais em forma de amêndoa (Fig. 1.10e). Em alguns cristais nota-se uma atenuação da intensidade da cor relativamente à rocha não meteorizada. Entre os folhetos afastados e no núcleo dos cristais em forma de amêndoa ocorre a caulinite, identificada e analisada por MEV-EDS. Sequeira Braga (1988), Brilha et al. (1991) e Brilha (1992) mostraram que, na meteorização do leucogranito de Abelheira, a caulinite se pode formar directamente a partir da biotite ou através de fases intermédias de clorite, micas secundárias ou interestratificados irregulares de ilite/clorite ou clorite/esmectite, sendo a caulinite o produto final de meteorização. Sequeira Braga e Paquet (1987), Sequeira Braga (1988) e Sequeira Braga et al. (1989) mostraram que, para outros tipos de granitos que não leucogranitos, também a gibsite se pode formar directa ou indirectamente a partir da biotite.

A microclina resiste muito mais à meteorização comparativamente à plagioclase, exibindo apenas o desenvolvimento progressivo de um sistema de microfracturas e um reduzido aumento do empoeiramento da superfície dos cristais (Fig. 1.10c). Na rocha meteorizada compacta as maclas polissintéticas de albite e periclina são sempre nítidas. A observação e análise por MEV-EDS revela

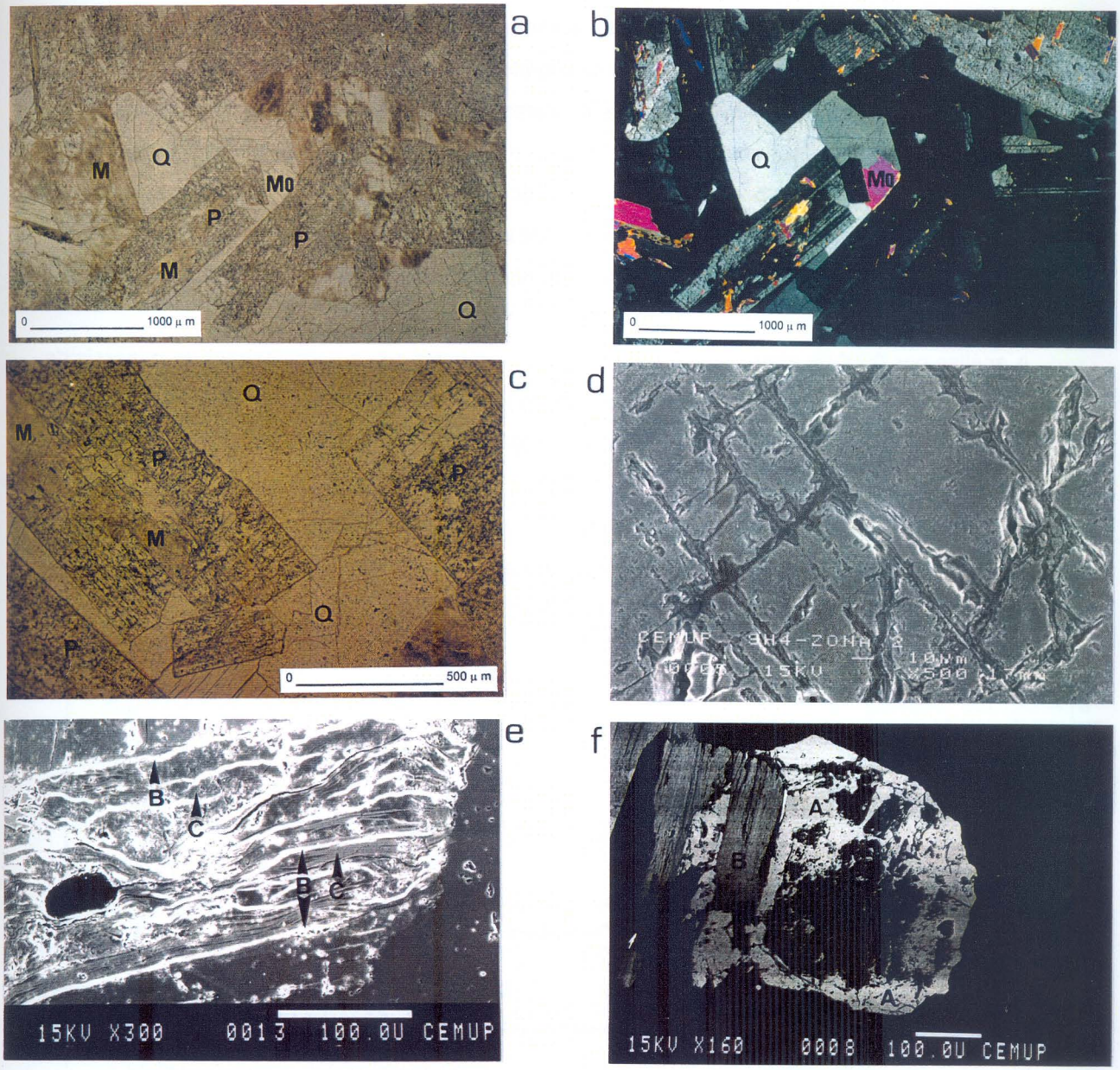

Fig. 1.10 - Aspectos petrográficos e de microscopia electrónica de varrimento (MEV-EDS) da rocha meteorizada compacta.

a) aspecto geral da rocha meteorizada compacta (nicois paralelos); b) aspecto geral da rocha meteorizada compacta (nicois cruzados); c) empoeiramento generalizado da plagioclase (P) relativamente à microclina (M); d) fissuração e microporosidade associada à meteorização da plagioclase (MEV-EDS - electrões secundários); e) biotite (B) com encurvadura em forma de amêndoa com formação de caulinite (C) (MEV - electrões rectrodifundidos); f) cristal de apatite (A) com sinais evidentes de corrosão e dissolução (MEV-EDS - electrões rectrodifundidos); (Q) - quartzo; (Mo) - moscovite.

uma corrosão superficial pouco intensa relativamente à da plagioclase e composição química idêntica à das amostras de rocha sã como foi referido em 1.3.1.

O quartzo e a moscovite geralmente não parecem ser afectados nesta fase do processo de meteorização, com excepção de uma maior intensidade da fracturação no quartzo. Os folhetos de moscovite mantêm-se unidos e não enrolados e as micas brancas secundárias do tipo i) também não parecem ser afectadas pela meteorização.

Os cristais de apatite quando observados por MEV apresentam sinais evidentes de corrosão e dissolução (Fig. 1.10f), originando por vezes poros de dimensão apreciável.

A análise por DRX de vinte amostras de rocha total mostra que a percentagem de minerais de neoformação resultantes da meteorização é muito pequena (2,4% em média, variando entre 1 e 4%), tendo sido identificados em dezoito amostras da fracção < 2 μm interestratificados irregulares de clorite/vermiculite (14_C-14_V), caulinite e gibsite. Raros interestratificados irregulares de mica/vermiculite (10-14_V) foram identificados em três amostras de rocha total. Na Fig. 1.11 estão representados os difractogramas da fracção < 2 μm da amostra VCI / A1, onde foram identificados a gibsite dominante e a caulinite vestigial como fases de neoformação.

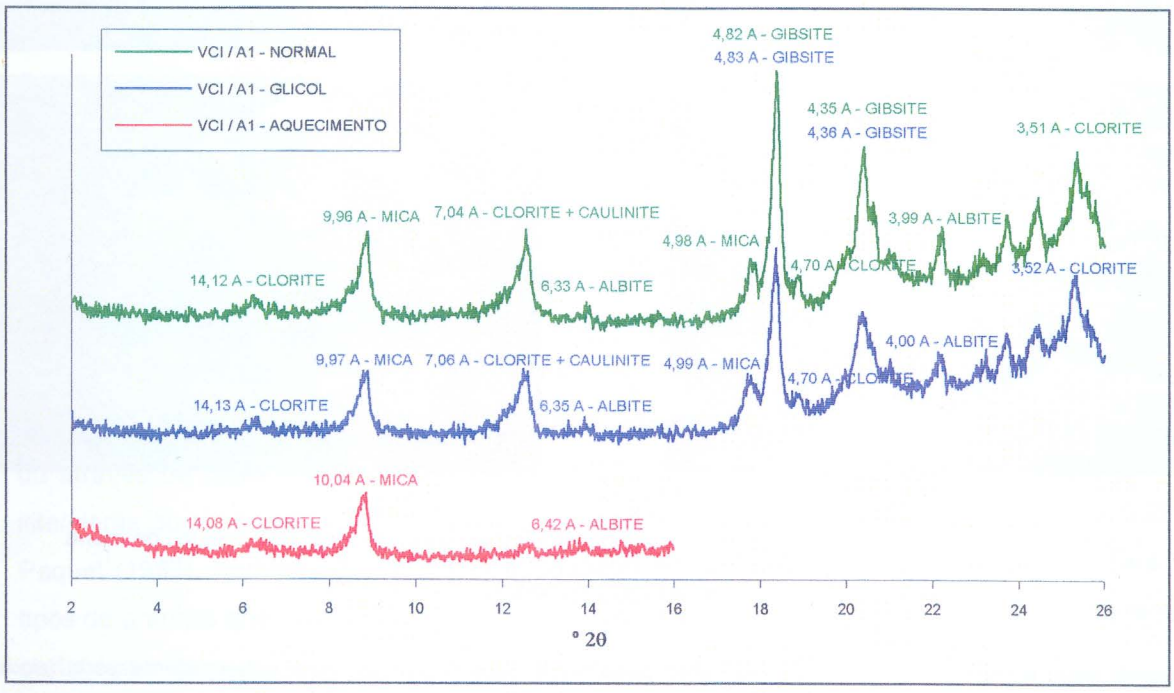

Fig. 1.11 - Difractogramas da fracção < 2 μm da amostra de rocha meteorizada compacta VCI / A1.

As condições em que se processa a meteorização do granito do Porto conduzem à instabilidade da clorite, identificada unicamente em três amostras de rocha meteorizada compacta,

confirmando-se os resultados de Brilha (1992) relativos ao leucogranito de Abelheira, onde a alteração hidrotermal da biotite originou clorites brucíticas e trioctaédricas que se tornaram instáveis nos ambientes de meteorização.

A ausência dos interestratificados irregulares clorite/esmectite e da fase esmectítica pura, presentes nas amostras de rocha sã, em qualquer das dezoito amostras analisadas de rocha meteorizada compacta, pode ser explicada pela sua instabilidade relativamente à meteorização, hipótese que está de acordo com a de Thenoz et al. (1966) de que a lixiviação associada à meteorização de esmectites hidrotermais origina outros minerais de argila mais estáveis com o ambiente de meteorização e com as observações de Loferski (1981) relativamente ao granito de Salisbury onde este tipo de interestratificados está presente somente na base dos perfis.

1.4.3 . Petrografia das arenas com a estrutura original da rocha mãe conservada (AEC)

A observação ao microscópio óptico de lâminas delgadas de amostras de arenas permitiu caracterizar o esqueleto, constituído por grãos fragmentados dos minerais mais resistentes à meteorização (quartzo, moscovite, microclina e raramente a biotite sob a forma de filites dispersas) e o plasma, constituído por minerais de neoformação resultantes sobretudo da meteorização dos feldspatos, da biotite e, em menor grau, da moscovite (Fig. 1.12a).

A plagioclase apresenta-se muito ou quase totalmente meteorizada. Em qualquer dos casos, a macla da albite só muito raramente é visível. Observações no MEV-EDS mostraram que a plagioclase está reduzida a pequenos fragmentos muito corroídos, rodeados por caulinite (Fig. 1.12b). Em muitos cristais a meteorização da plagioclase é total.

A microclina apresenta uma evolução muito acentuada relativamente às amostras de rocha meteorizada compacta. Os grãos mostram-se muito fracturados (Fig. 1.12c), as maclas só são visíveis nalguns cristais e a dimensão dos grãos é também menor.

A biotite mostra um afastamento cada vez maior dos folhetos relativamente às observações na RMC, sendo frequente o seu enrolamento e encurvadura (Fig. 1.12d), apresentando pleocroísmo mais atenuado. Os cristais de biotite reduzem-se a simples filites finas e dispersas ou a placas de cor acastanhada sem clivagens visíveis. A observação e análise por MEV-EDS mostrou a presença de gibsite e, por vezes, de caulinite nos espaços entre os folhetos de biotite com encurvadura em forma de amêndoa, tal como Sequeira Braga (1988) havia verificado nas biotites dos granitos arenizados da bacia do rio Cávado. Com efeito, folhetos orientados de caulinite substituem a biotite, correspondendo a uma recristalização pseudomórfica de caulinite. A cristalização da gibsite entre os folhetos afastados de biotite apresentam-se ou orientados aproximadamente na perpendicular aos

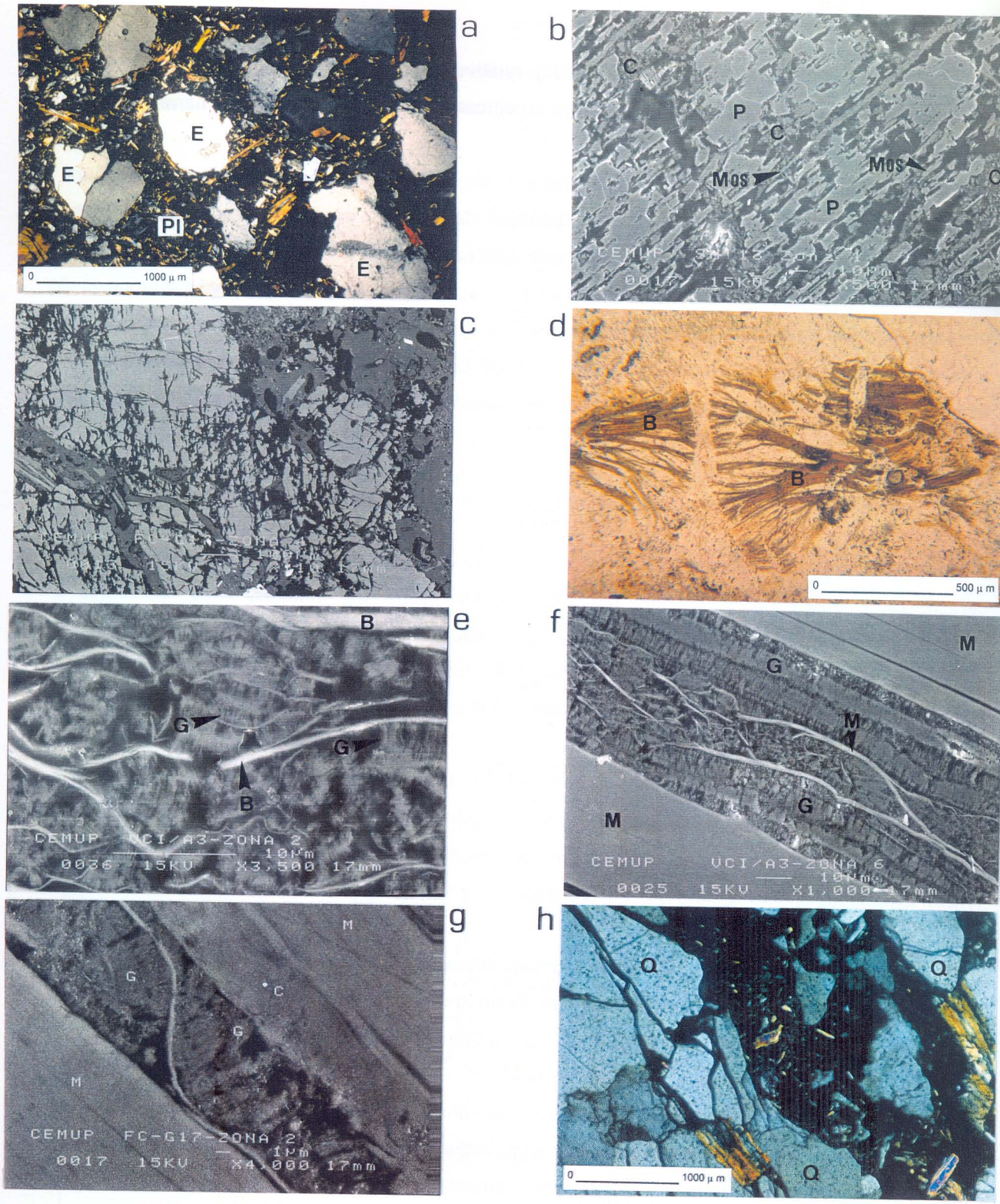

Fig. 1.12 - Aspectos petrográficos das arenas com a estrutura conservada.

a) estrutura das arenas constituída por esqueleto dominante (E) e plasma (Pl); b) plagioclase (P) reduzida a pequenos fragmentos muito corroídos envolvidos por caulinite (C) e micas brancas secundárias (Mos) (MEV-EDS - electrões secundários); c) fissuração na microclina (MEV-EDS - electrões rectrodifundidos); d) biotite (B) com encurvadura em forma de amêndoa; e) lamelas de gibsite (G) perpendiculares aos planos de clivagem (001) de filites de biotite situados entre os folhetos esfoliados de biotite (MEV-EDS - electrões secundários); f) lamelas de gibsite perpendiculares aos planos de clivagem (001) da moscovite (M) (MEV-EDS - electrões secundários); g) caulinite e gibsite sob a forma de cristaliplasma desordenado entre folhetos esfoliados de moscovite (MEV-EDS - electrões secundários); h) quartzo (Q) muito fracturado.

planos (001) da mica (Fig. 1.12e) ou como cristaliplasma desordenado entre os cristais de gibsite orientada ou envolvendo a caulinite. Observaram-se igualmente entre os folhetos de biotite caulinite e gibsite com composições intermédias entre as da caulinite e gibsite puras.

A moscovite mostra-se muito mais meteorizada do que na RMC. Verifica-se uma diminuição das cores de polarização para os amarelos-pálidos de 1ª ordem, as clivagens apresentam-se mais abertas e os cristais mais fissurados e com aspectos de corrosão nos bordos e ao longo das fissuras. A observação e análise por MEV-EDS de cristais de moscovite revelou situações idênticas às observadas para a biotite: formação da gibsite quer em lamelas aproximadamente perpendiculares aos planos de clivagem (001) da moscovite (Fig. 1.12f) quer sob a forma de cristaliplasma desordenado (Fig. 1.12g) e, presença de recristalização pseudomórfica de caulinite, por vezes nos bordos dos folhetos esfoliados de moscovite (Fig. 1.12g). Observaram-se também caulinite e gibsite com composições intermédias entre as da caulinite e gibsite puras.

O quartzo está mais fracturado que na rocha meteorizada compacta, apresenta-se segundo secções limpas com extinsão rolante, revelando-se como o mineral mais resistente à meteorização, constituindo a fase mineralógica mais importante da estrutura esquelética das arenas (Fig. 1.12h).

1.4.4 - Composição e variação mineralógica ao longo dos perfis de meteorização do granito do Porto

A análise por DRX da amostra de rocha total mostra que a percentagem de minerais resultantes da meteorização do granito do Porto é em média de 8,7%, variando para o conjunto das amostras entre 2 e 24%. Na fracção < 2 μm identificaram-se a gibsite, caulinite, goethite, interestratificados irregulares não expansivos (10-14_V) e (14_C-14_V). A Fig. 1.13 mostra os difractogramas da fracção < 2 μm em lâminas orientadas das arenas VCI/A2 e P3.1 respectivamente com gibsite e caulinite dominantes e o da arena P3.2 com quantitativos semelhantes de mica, caulinite e gibsite.

Tendo em atenção os resultados da DRX da fracção < 2μm determinaram-se para cada fase mineral a média, intervalo de variação e o número de amostras em que cada fase foi identificada. Apresentam-se separadamente no Quadro 1.4 os resultados relativos às dezoito amostras de RMC e os respeitantes às trinta e nove amostras de arenas (AEC).

De acordo com o Quadro 1.4, as micas são a fase mineralógica mais abundante das amostras de rocha meteorizada compacta, seguindo-se a caulinite e a gibsite. Na fracção < 2 μm das arenas, os minerais mais abundantes são, por ordem decrescente, a gibsite, a caulinite e a mica. Verifica-se, em termos médios, que na fracção < 2 μm a evolução da rocha meteorizada compacta para as

arenas com a estrutura conservada se traduz por uma diminuição significativa da percentagem relativa de mica (31%) e aumentos nos quantitativos relativos de gibsite (16%), de caulinite (9%) e de goethite (8%). Os interestratificados (10-14$_V$) e (14$_C$-14$_V$) correspondem a fases intermédias de evolução mineralógica, apresentando sempre valores muito baixos. A clorite aparece apenas em três amostras de rocha meteorizada compacta, confirmando a sua instabilidade nos ambientes de meteorização. A goethite aparece exclusivamente nas arenas.

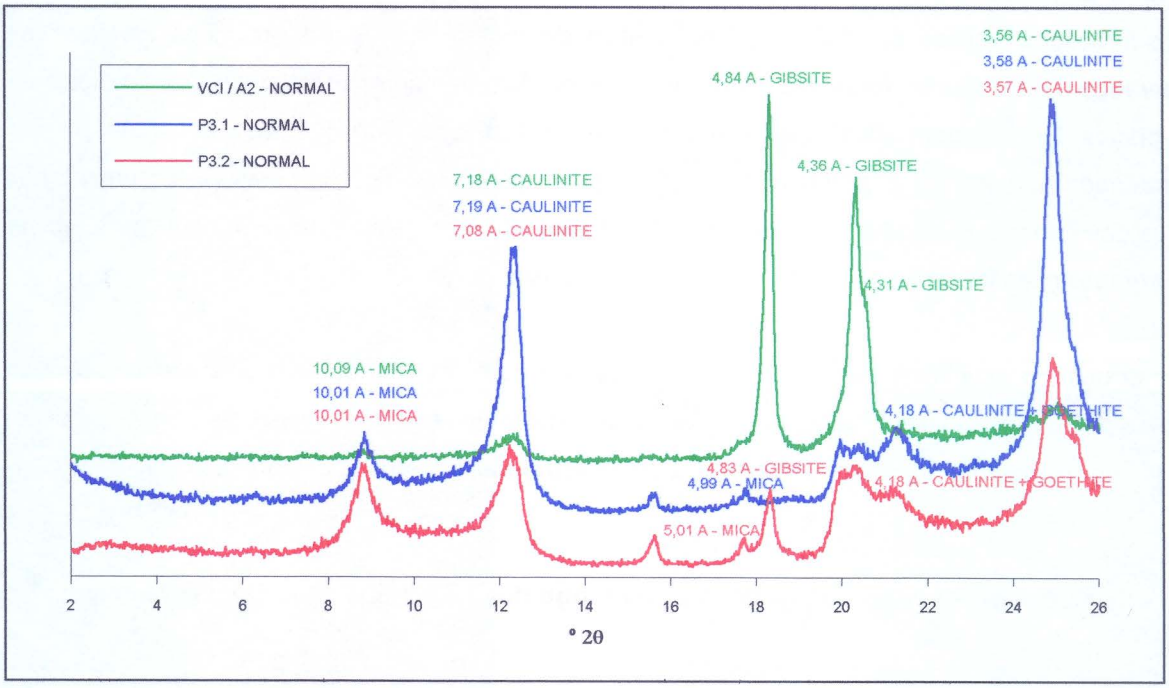

Fig. 1.13 - Difractogramas de amostras orientadas da fracção < 2 μm (normal) de arenas.

Quadro 1.4 - Semi-quantificação da fracção < 2 μm por DRX das amostras de rocha meteorizada compacta e de arenas com a estrutura conservada do granito do Porto.

	RMC (f < 2 μm) N=18			AEC (f < 2 μm) N=39		
	MÉDIA (%)	INTERVALO DE VARIAÇÃO (%)	NÚMERO DE AMOSTRAS EM QUE FOI IDENTIFICADA	MÉDIA (%)	INTERVALO DE VARIAÇÃO (%)	NÚMERO DE AMOSTRAS EM QUE FOI IDENTIFICADA
GIBSITE	26	0 -- 61	11	42	0 -- 93	31
CAULINITE	31	17 -- 53	18	40	5 -- 81	39
MICA	41	11 -- 72	18	10	0 -- 37	37
GOETHITE	0	0 -- 0	0	8	0 -- 35	24
(10-14V)	0 (*)	0 -- 0	0	0	0 -- 3	11
(14C-14V)	1	0 -- 8	2	0	0 -- 3	9
CLORITE	1	0 -- 9	3	0,0	0 -- 0	0
GIBSITE + CAULINITE	57	21 -- 89	18	82	44 -- 100	39

(*) - Identificados em três amostras de rocha total.

Nas Fig. 1.14 a 1.21 estão representados oito dos perfis estudados, bem como os resultados das semi-quantificações mineralógicas efectuadas a partir da DRX de amostras de rocha total e da fracção < 2 μm e, ainda, a variação da densidade aparente ao longo de cada perfil.

A semi-quantificação realizada nas amostras de rocha total mostra que, de um modo geral, a plagioclase aparece drasticamente reduzida no início da meteorização, quase se anulando nas arenas de topo. Os restantes minerais, quartzo, microclina e mica, apresentam tendências diversas de perfil para perfil. Os quantitativos relativos de quartzo e mica aumentam normalmente com o grau de meteorização e da base para o topo dos perfis (Fig. 1.14, 1.16 e 1.19), mas podem manter-se sem variações significativas ao longo do perfil (Fig. 1.15, 1.17 e 1.18) ou mesmo diminuir (Fig. 1.21). As percentagens relativas de microclina podem aumentar com o grau de meteorização (Fig. 1.15 e 1.21), podem aumentar inicialmente e depois baixar, traduzindo a maior resistência da microclina à meteorização relativamente à plagioclase (Fig. 1.17), podem diminuir com o grau de meteorização (Fig. 1.14, 1.19 e 1.20) ou ter um comportamento variável ao longo do perfil (Fig. 1.18).

Relativamente aos resultados da semi-quantificação mineralógica da fracção < 2 μm, verifica-se que:

- a gibsite domina largamente em determinados perfis (Fig. 1.14 e 1.17);
- a caulinite domina em alguns perfis (Fig. 1.18 e 1.21);
- em certos perfis, a gibsite aumenta gradualmente da base para o topo, dominando no topo, enquanto que a caulinite aumenta do topo para a base, dominando nesta (Fig. 1.15) ou vice-versa (Fig. 1.17).
- noutros perfis, as percentagens de gibsite e caulinite são da mesma ordem de grandeza (Fig. 1.19 e 1.20);

Estes resultados confirmam a grande diversidade dos perfis e a heterogeneidade dentro de um mesmo perfil.

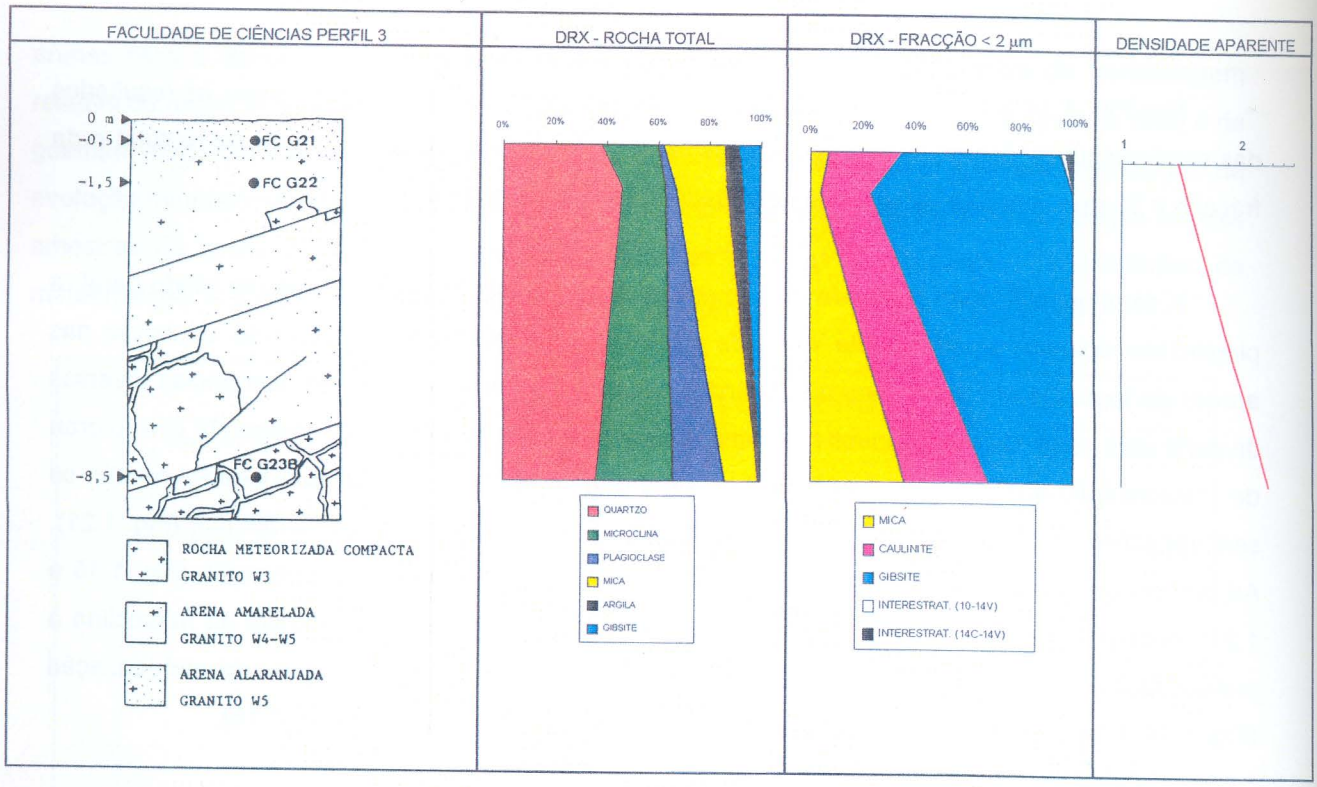

Fig. 1.14 - Faculdade de Ciências - Perfil 3 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

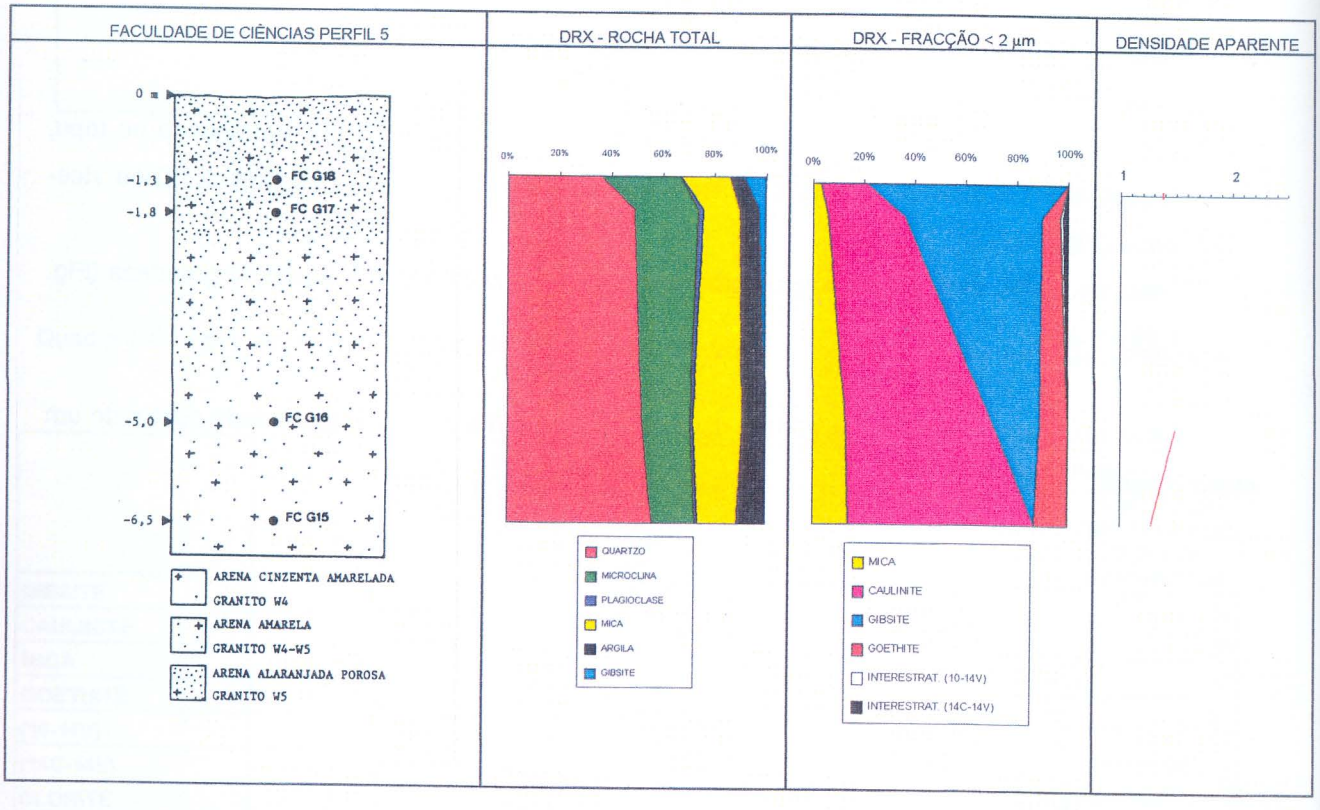

Fig. 1.15 - Faculdade de Ciências - Perfil 5 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

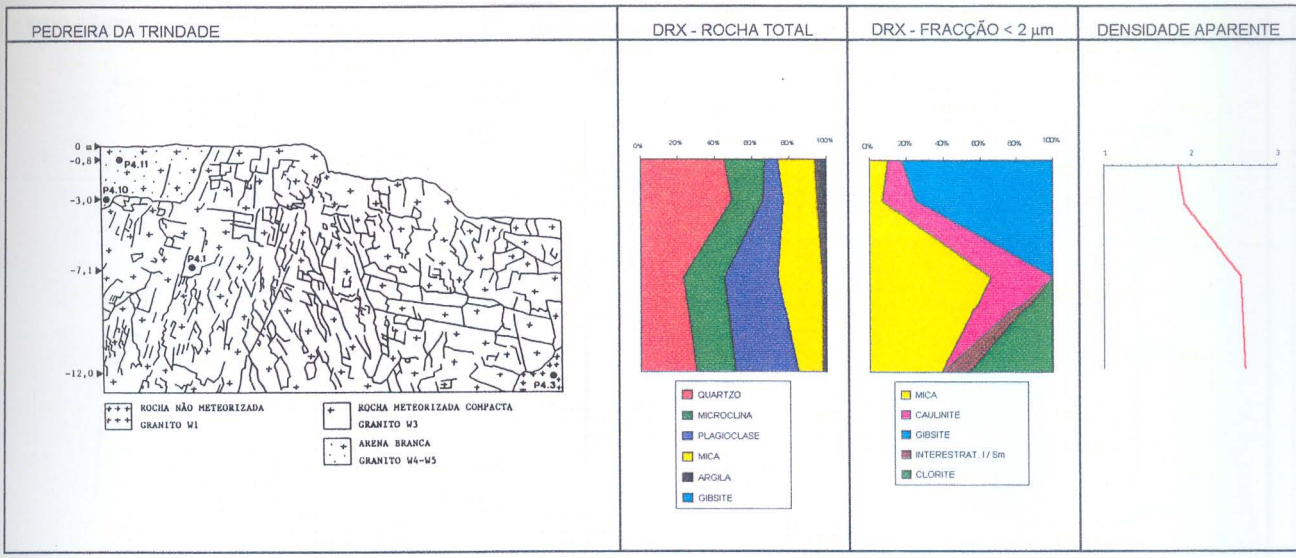

Fig. 1.16 - Pedreira da Trindade - Perfil de meteorização - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

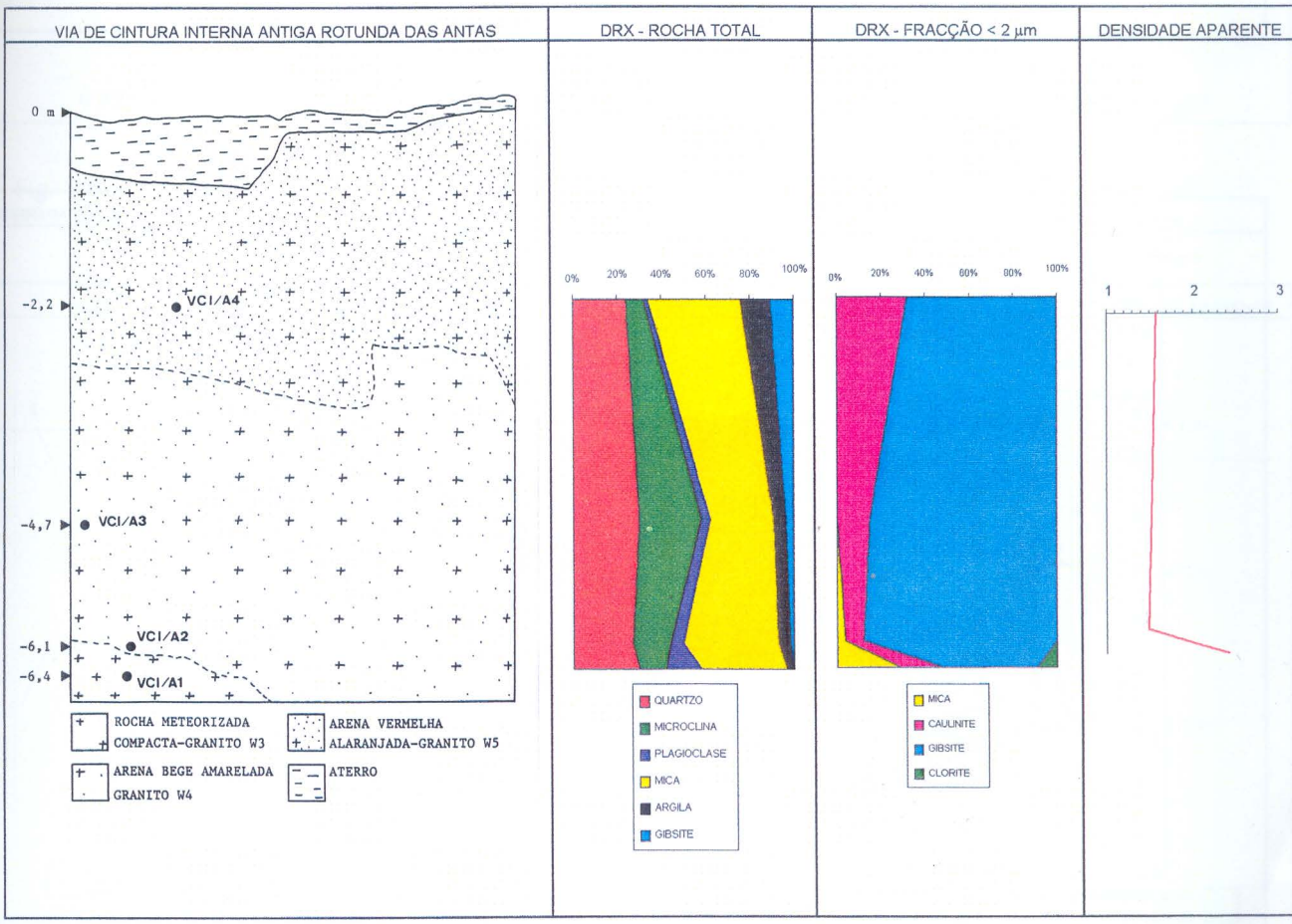

Fig. 1.17 - Via de Cintura Interna - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

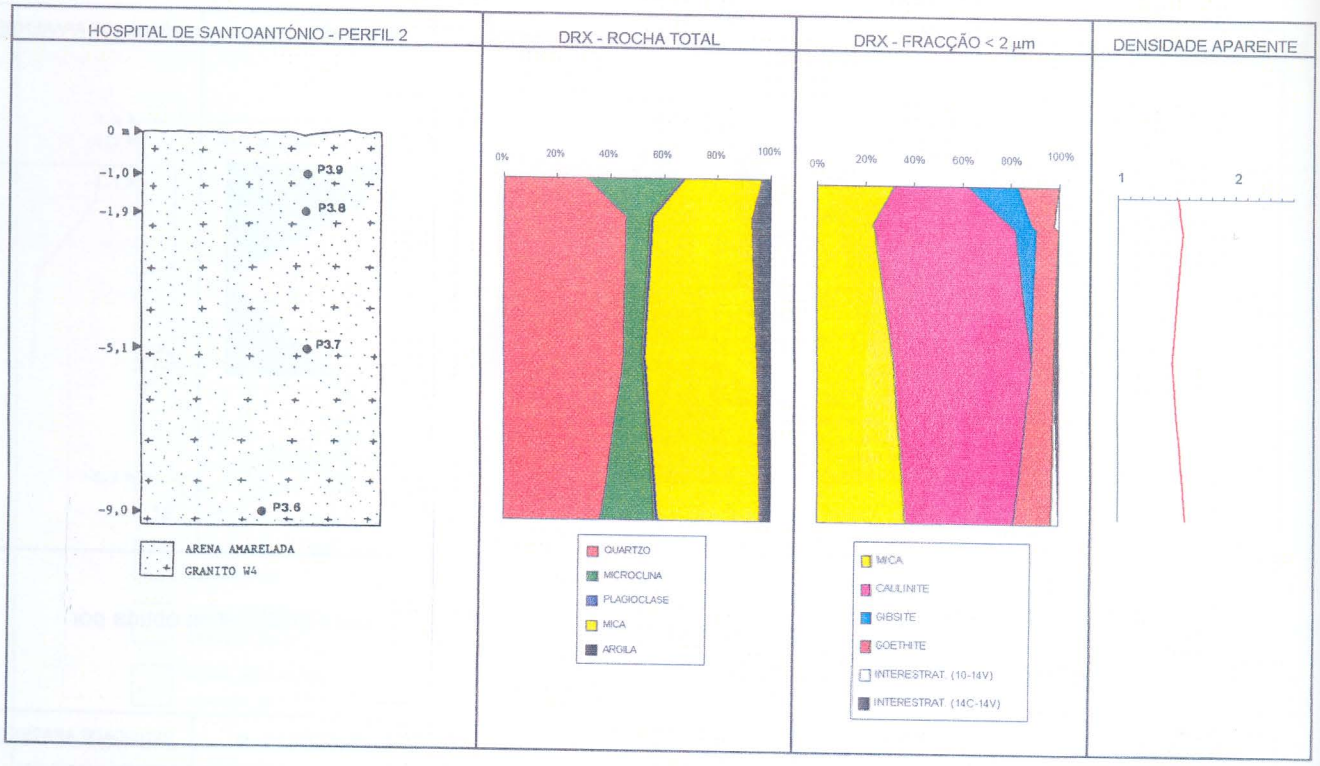

Fig. 1.18 - Hospital de Santo António - Perfil 2 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

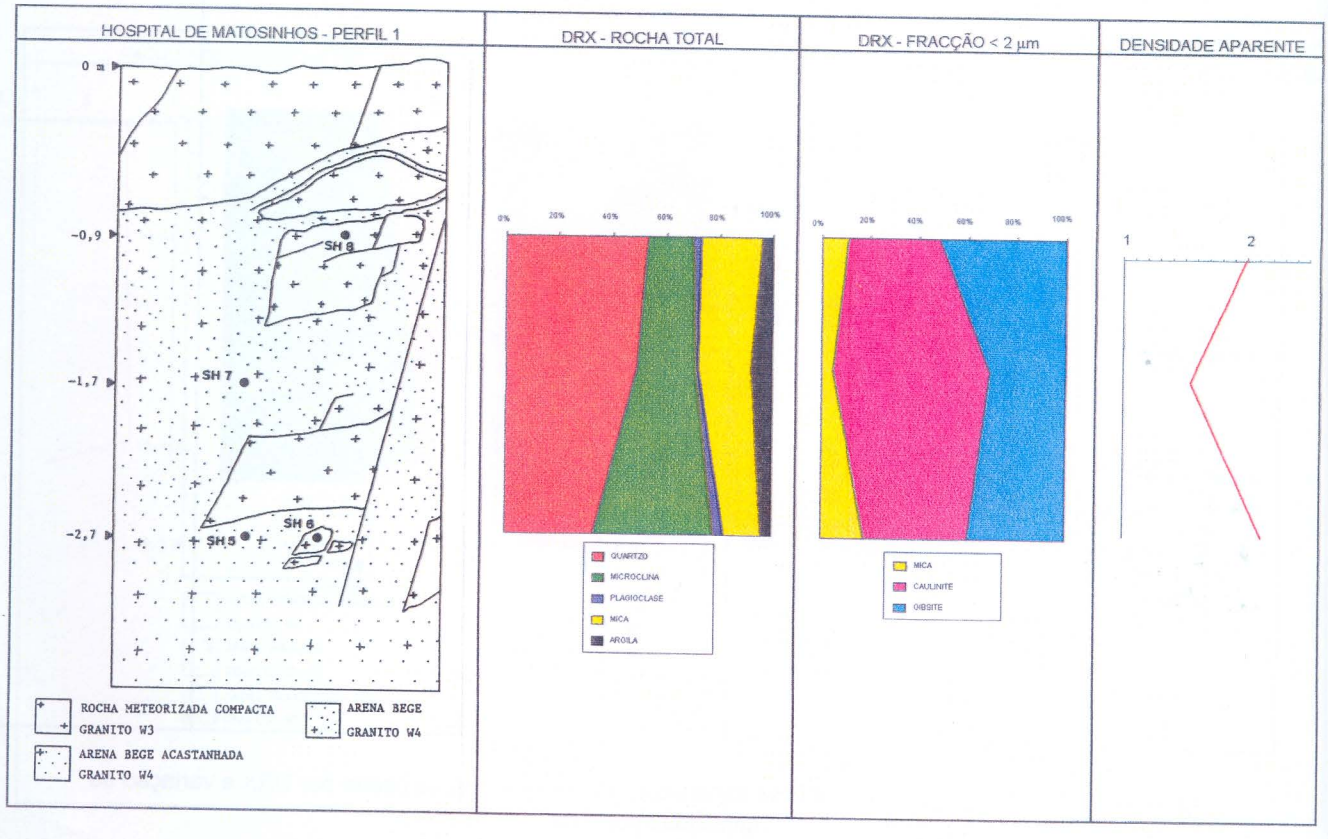

Fig. 1.19 - Hospital de Matosinhos - Perfil 1 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

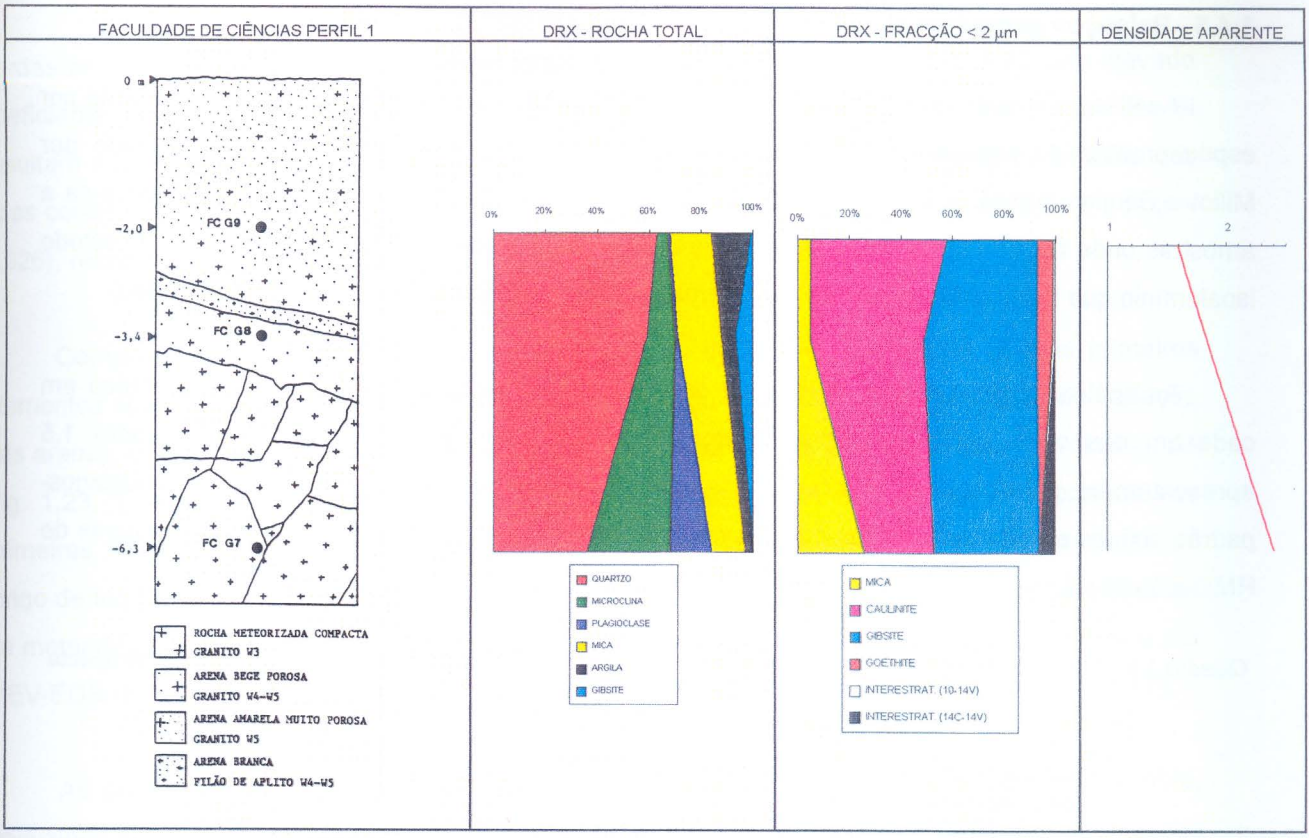

Fig. 1.20 - Faculdade de Ciências - Perfil 1 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

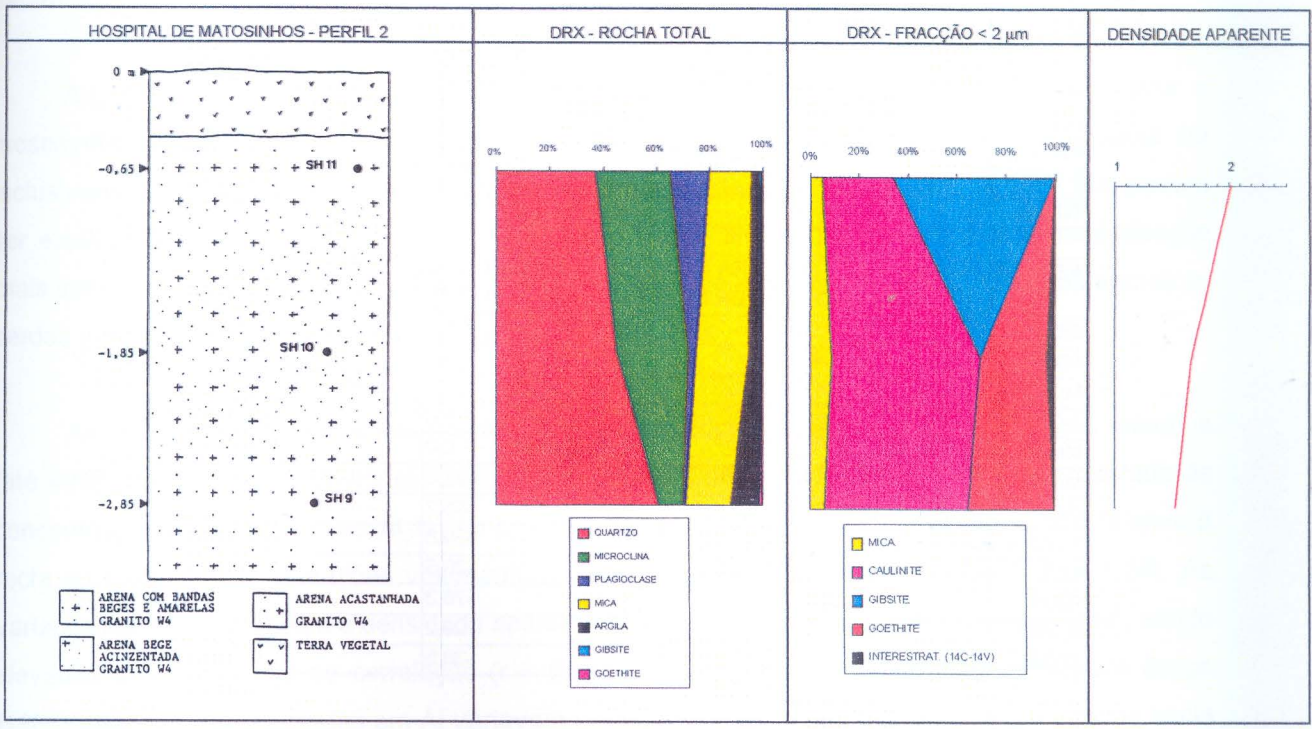

Fig. 1.21 - Hospital de Matosinhos - Perfil 2 - análise mineralógica semi-quantitativa obtida por DRX e variação da densidade aparente.

1.4.5 - Balanços geoquímicos

Análises químicas de dezoito amostras de cinco perfis de meteorização foram realizadas por espectrometria de emissão-plasma, tendo-se aplicado o método isovolumétrico preconizado por Millot e Bonifas (1955) no cálculo dos balanços geoquímicos. O método isovolumétrico aplica-se a amostras onde houve conservação da estrutura original da rocha mãe, tendo substituído o método isoalumínio que havia sido submetido a numerosas críticas, nomeadamente por Gardner (1980).

As análises químicas e os cálculos e resultados da aplicação do método isovolumétrico em cada um dos cinco perfis são apresentados em Anexo nos Quadros 1 a 10. No Quadro 1.5 apresentam-se, para cada um dos óxidos, os valores mínimos e máximos, as médias e os desvios-padrão obtidos a partir dos valores calculados pelo método isovolumétrico, relativos às amostras de RMC e às de AEC.

Quadro 1.5 - Balanço isovolumétrico do granito do Porto relativo às amostras de rocha meteorizada compacta e às amostras de arenas com a estrutura conservada.

BALANÇO ISOVOLUMÉTRICO - PERDAS (-) E GANHOS MÁXIMOS E MÍNIMOS (%)				
RMC - ROCHAS METEORIZADAS COMPACTAS (5 AMOSTRAS DE 5 PERFIS)				
	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
SiO2	-18	-4	-10,2	5,5
Al2O3	-8	6	1,8	5,0
Fe2O3	-4	61	35,8	21,8
TiO2	11	108	64,4	34,5
MnO	0	0	0,0	0,0
MgO	-3	121	64,8	41,4
CaO	-71	-16	-46,8	18,8
Na2O	-66	-4	-30,8	21,8
K2O	-2	19	8,6	6,7
P2O5	-30	0	-13,0	10,8
P.1000	9	113	58,8	41,0
TOTAL	-14	-2	-6,8	4,4
AEC - ARENAS COM A ESTRUTURA CONSERVADA (11 AMOSTRAS DE 5 PERFIS)				
	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
SiO2	-53	-29	-41,7	7,6
Al2O3	-46	-15	-24,3	9,2
Fe2O3	-41	7	-17,1	17,0
TiO2	-30	43	-1,0	20,4
MnO	0	0	0,0	0,0
MgO	-52	8	-27,5	17,3
CaO	-100	-90	-95,7	3,1
Na2O	-99	-73	-89,6	8,4
K2O	-66	-14	-38,5	16,7
P2O5	-89	-71	-78,3	5,7
P.1000	15	296	129,2	71,2
TOTAL	-49	-27	-38,5	7,0

Verificam-se perdas relativamente baixas de Si nas amostras de rocha meteorizada compacta (4 a 18%) e perdas substancialmente maiores nas amostras de arenas (29 a 53%), constituindo as

perdas em Si um bom indicador das perdas totais, como se pode observar na Fig. 1.22 pelo elevado coeficiente de correlação (r = 0,997) entre as perdas de Si e as perdas totais. As perdas em Si resultam sobretudo da meteorização dos feldspatos e das micas, como é evidenciado através das boas correlações entre o Si e o Ca (r = 0,967), entre o Si e o Na (r = 0,975) e entre o Si e o K (r = 0,926), respectivamente nas Fig. 1.23, 1.24 e 1.25.

Comparando as variações do Ca, Na e K com as do Si, verifica-se que os dois primeiros elementos apresentam maiores perdas na rocha meteorizada compacta e menores taxas de variação nas arenas, enquanto que o K apresenta uma variação linear com o Si durante todo o processo. As Fig. 1.23, 1.24 e 1.25 mostram, portanto, que a plagioclase meteoriza-se logo e sobretudo nas primeiras fases de meteorização e que a microclina se meteoriza de uma maneira constante ao longo de todo o processo, resultando no aumento percentual relativo deste mineral nas fases iniciais da meteorização, confirmando, assim, as observações levadas a efeito por microscopia óptica e por MEV-EDS (Fig. 1.11d) e alguns resultados obtidos pela DRX de amostras de rocha total (Fig. 1.17).

As arenas caracterizam-se por perdas em Ca entre 90 e 100% e em Na entre 73 e 99%, traduzindo a meteorização total ou quase total da plagioclase, como se pode confirmar pelo elevado coeficiente de correlação (r = 0,992) entre as perdas em Na e Ca (Fig. 1.26). O Ca é também um bom indicador das perdas totais (Fig. 1.27) dada a boa correlação obtida (r = 0,979) entre estes dois parâmetros.

As perdas em K são menos drásticas, revelando a maior resistência da microclina e moscovites ao processo de meteorização. Nas amostras de rocha meteorizada compacta há inclusivamente ganhos médios de 8,6%, variando desde perdas de 2% a ganhos de 19%, que podem ser explicados pelo aumento percentual relativo da microclina e moscovites face à meteorização mais intensa da plagioclase, como aliás já havia sido referido a propósito da Fig. 1.27. Nas arenas as perdas médias em K são de 38,5%, variando entre 14 e 66%.

As perdas em Al, embora com valores menos significativos que os elementos atrás referidos (até 46%), comprovam a existência de lixiviação de Al. Com efeito, o declive da recta ajustada às concentrações volumétricas de Al_2O_3 (em g/cm^3) e à densidade aparente é menor que o relativo à recta ajustada às concentrações volumétricas de SiO_2 versus densidade aparente (Fig. 1.28). As variações do Si e do Al com a densidade aparente são respectivamente linear ou quase linear, sendo elevados os coeficientes de correlação (r = 0,994 e r = 0,930, respectivamente). Sequeira Braga (1988) verificou que as perdas em Al variavam entre 10 e 40% na arenização dos granitos da bacia do rio Cávado. Todos estes resultados vêm confirmar as objecções levantadas por Gardner (1980) relativamente à utilização do método isoalumínio. De facto, segundo este autor, a mobilização de Al e Ti durante o processo de meteorização é mais comum do que geralmente é reconhecido.

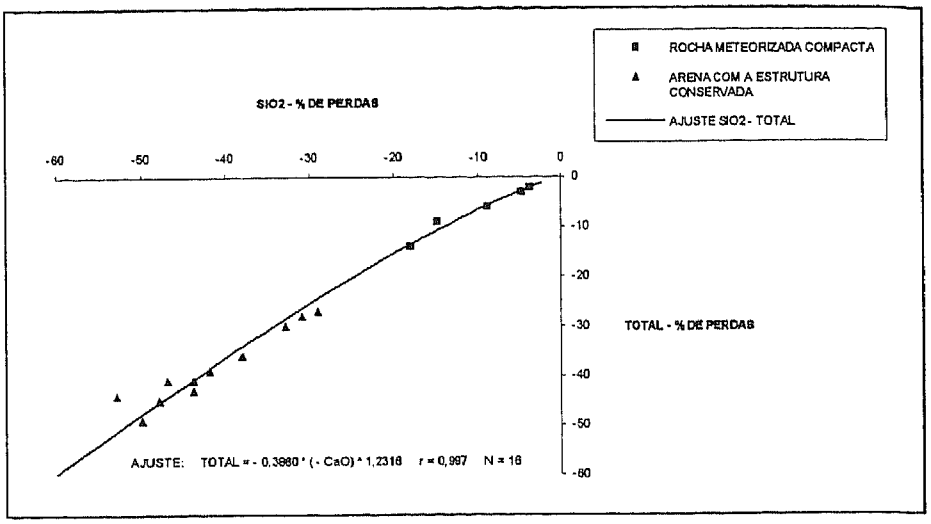

Fig. 1.22 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas totais na meteorização do granito do Porto.

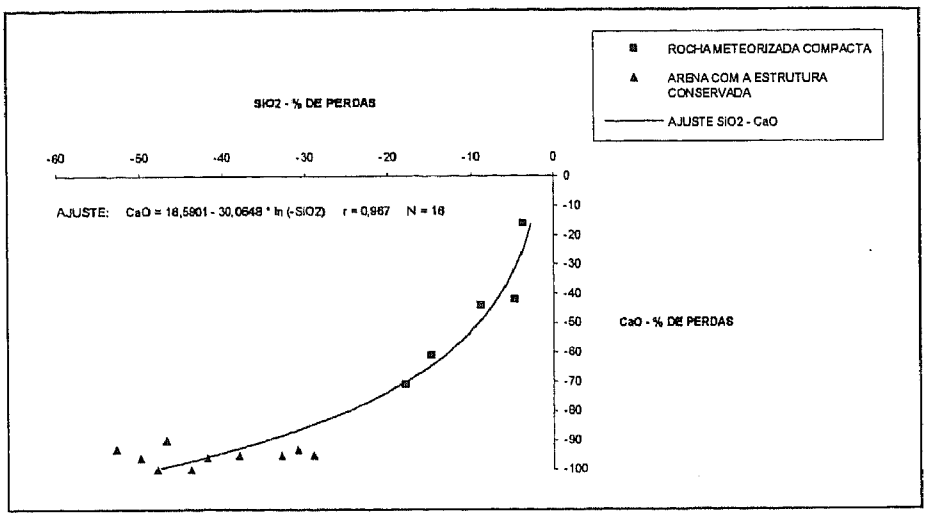

Fig. 1.23 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas em CaO na meteorização do granito do Porto.

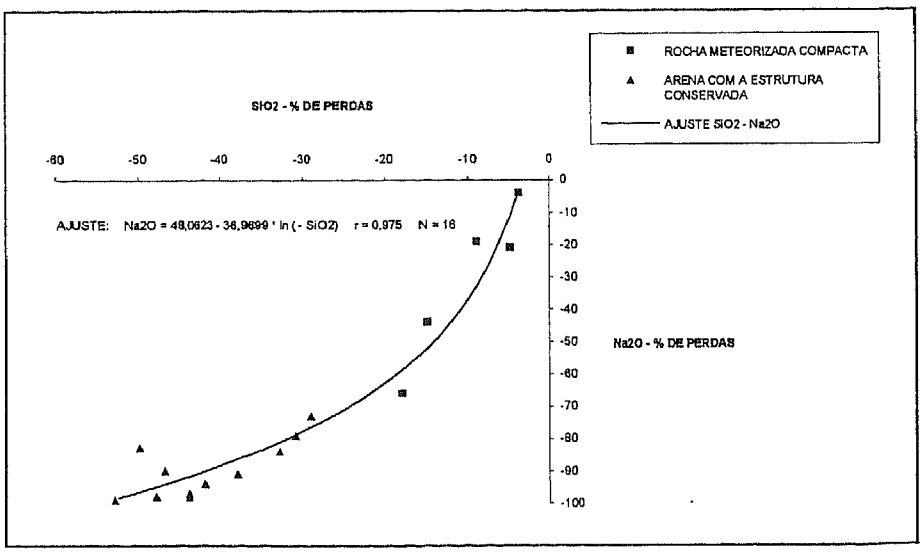

Fig. 1.24 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas em Na_2O na meteorização do granito do Porto.

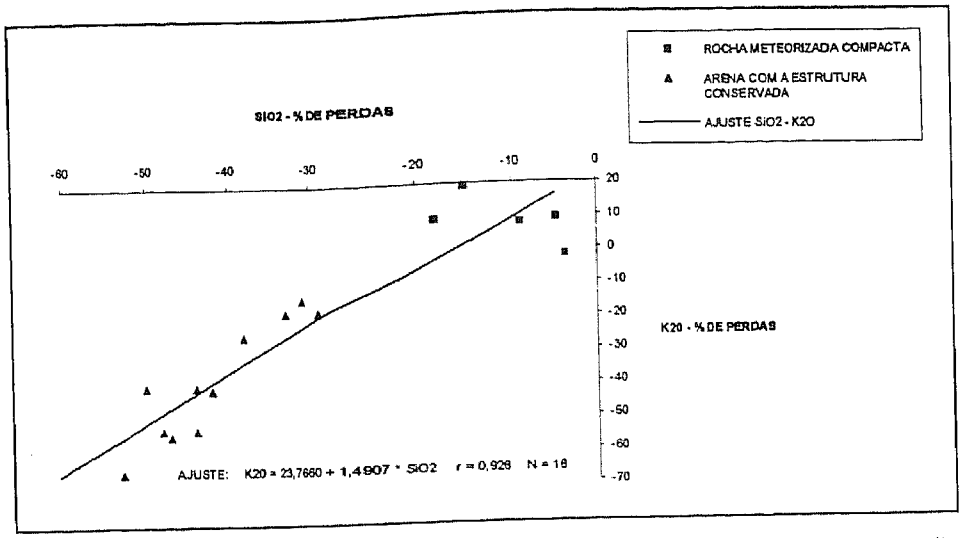

Fig. 1.25 - Variação entre as perdas em SiO_2 e as perdas em K_2O na meteorização do granito do Porto.

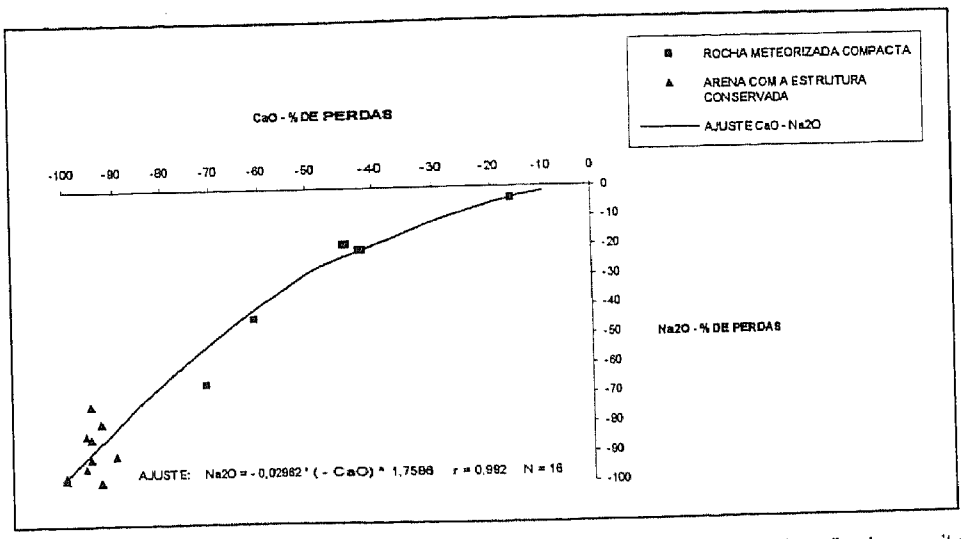

Fig. 1.26 - Variação entre as perdas em CaO e as perdas em Na_2O na meteorização do granito do Porto.

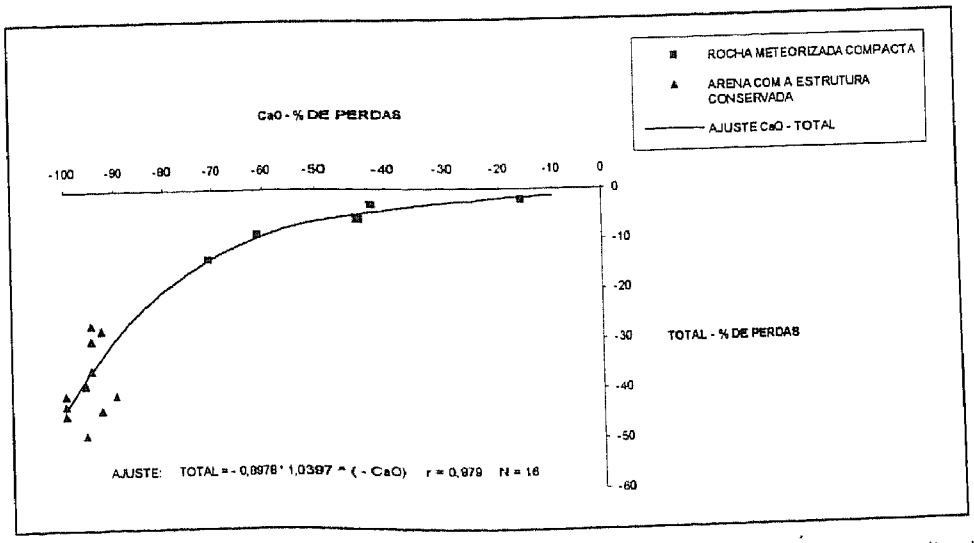

Fig. 1.27 - Variação entre as perdas em CaO e as perdas totais na meteorização do granito do Porto.

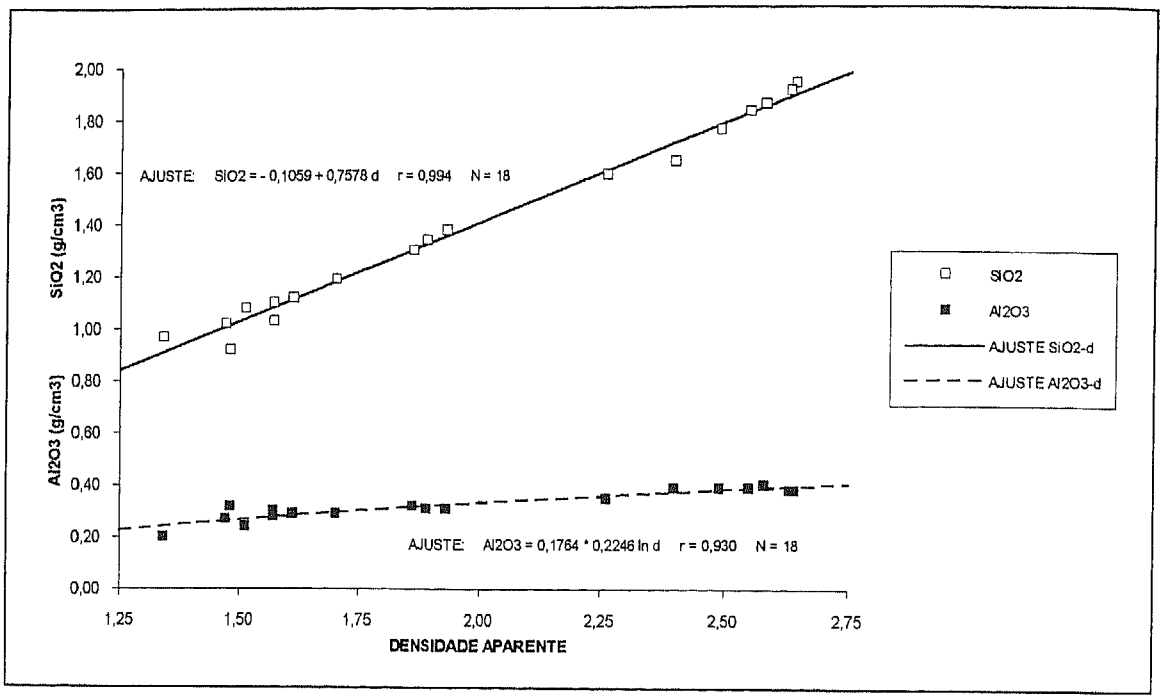

Fig. 1.28 - Variações das concentrações volumétricas de SiO_2 e Al_2O_3 com a densidade aparente (d) na meteorização do granito do Porto.

A forte diminuição em P nas arenas (média de 78,3%, variando de 71 a 89%) deve-se ao desaparecimento quase total da apatite logo nas primeiras fases de meteorização, tal como foi referido em 1.4.2 e na Fig. 1.10f.

Os comportamentos do Fe, Ti e Mg não são tão evidentes como os dos elementos anteriores, verificando-se ganhos médios nas amostras de rocha meteorizada compacta respectivamente de 35,8, 64,4 e 64,8% e perdas médias nas amostras de arenas com a estrutura conservada respectivamente de 17,1, 1,0 e 27,5%.

De realçar ainda que a média das perdas totais nas arenas de topo dos cinco perfis é de 41%, variando de 30 a 49%, valor muito semelhante aos encontrados por Sequeira Braga (1988) nos granitos da bacia do rio Cávado, cujo valor médio foi de 41,5%.

1.5 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS GEOTÉCNICAS DAS ARENAS COM ESTRUTURA CONSERVADA DO GRANITO DO PORTO

1.5.1 - Características gerais dos solos residuais

Sob o ponto de vista geotécnico, os solos residuais apresentam, segundo Vaughan e Kwan (1984), Vaughan (1988), Vaughan et al. (1988) e Leroueil e Vaughan (1990), basicamente as seguintes características:

- existência de ligações entre partículas que contribuem para um aumento da resistência e rigidez ao corte e estão em equilíbrio com o estado actual de tensões in situ, tendo-se desenvolvido à medida que o solo evoluiu durante o processo de meteorização;
- pequeno efeito, na estrutura actual e no comportamento geotécnico do solo, da história das tensões que acompanhou a evolução do solo residual até ao estado actual de tensões;
- grande variedade mineralógica e de resistência dos grãos;
- porosidade muito variável.

Concluem que a metodologia clássica utilizada pela Mecânica dos Solos na determinação do comportamento geotécnico dos solos (resistência e deformabilidade) é inapropriada para os solos residuais, sendo irrelevante considerar a densidade como unicamente relacionada com a história das tensões, como é feito nas argilas sedimentares, e inadequado assumir que as propriedades sejam função única da densidade inicial, como é considerado nos solos granulares, uma vez que a ligação entre as partículas não é reconhecida.

Silva Cardoso (1986) considera as ligações estruturais dos solos residuais graníticos do Porto como responsáveis pela não aplicabilidade das correlações entre os resultados dos ensaios in situ e as características geotécnicas dos solos. Estas correlações, geralmente estabelecidas no âmbito do estudo dos solos sedimentares, conduzem a valores conservativos quando aplicadas aos solos residuais graníticos do Porto. Leroueil e Vaughan (1990) referem que as ligações estruturais aumentam a resistência e ampliam o domínio no qual o solo mostra um comportamento rígido.

O papel de descontinuidade do diaclasamento nas arenas é frequentemente verificado em obras de Engenharia Civil por desmoronamentos de taludes ao longo das diaclases-relíquia (Begonha,1989), comportamento referido anteriormente por Lumb (1962) nos granitos de Hong Kong e que levara Howat (1985) a preferir para as arenas de Hong Kong a designação de rochas extremamente fracas à de solos.

1.5.2 - Granulometria e limites de Atterberg das arenas do granito do Porto

Relativamente às amostras de arenas de granito do Porto recolhidas nos treze perfis estudados, foi feita a sua análise granulométrica e determinados os limites de liquidez (WL) e de plasticidade (WP) de Atterberg, o índice de plasticidade (IP), as percentagens de finos (f < 0,074 mm) e de fracção < 2 μm (f < 0,002 mm), os coeficientes de uniformidade (Cu) e de curvatura (Cc) e a densidade aparente (d). No Quadro 1.6 são apresentados estes valores para trinta e sete amostras de arenas e onze amostras estudadas por Begonha (1989) e a sua classificação segundo a classificação unificada de solos (ASTM D 2487-93, 1993).

Todas as arenas são predominantemente constituídas por elementos das fracções areia e silte. A percentagem média de finos (fracção < 74 μm) é de 29,5% (± 10,0%), variando entre 11,2 e 52,4%, mas com trinta e sete das quarenta e oito amostras com percentagens situadas no intervalo de 20,5 a 46,5%. Estes valores enquadram-se nas percentagens de finos dos solos residuais graníticos do Porto apresentadas por Silva Cardoso (1986) (25 a 35%), Viana da Fonseca (1989) (37,2%), Viana da Fonseca (1993) (10 a 40%, mas geralmente entre 20 e 30%), Santos (1995) e Santos e Silva Cardoso (1995) (13 a 33%) e pela Carta Geotécnica do Porto (1995) (média de 32%, variando sobretudo entre 25 e 35%, mas com valores mínimo e máximo de 12 e 71%).

A percentagem média de fracção < 2 μm é de 6,2% (± 5,3%), valor muito baixo que confirma os resultados mineralógicos obtidos por DRX. Seis amostras apresentam, todavia, percentagens de fracção < 2 μm superiores a 10% (até 23,2%). Percentagens igualmente baixas de fracção < 2 μm são referidas por Silva Cardoso (1986) (< 3%), Viana da Fonseca (1989) (< 6%) e Viana da Fonseca et al. (1994) (2 a 7%).

Trinta das quarenta e quatro amostras em que foi possível determinar os coeficientes Cu e Cc são solos bem graduados ($Cu \geq 6$ e $1 \leq Cc \leq 3$), constituindo de um modo geral solos de granulometria extensa, como se pode verificar na Fig. 1.29 em que estão representadas as curvas granulométricas das quarenta e oito amostras.

A análise granulométrica ao longo dos perfis revela, uma vez mais, a grande variabilidade e heterogeneidade dos perfis. O perfil da Via de Cintura Interna (Fig. 1.30) e o perfil 2 do Hospital de Matosinhos (Fig. 1.31) testemunham duas situações opostas, o primeiro com granulometrias cada vez mais finas desde a base até ao topo do perfil, o segundo com granulometrias sucessivamente mais grosseiras da base até ao topo. Qualquer dos dois perfis apresenta granulometrias bem distintas de amostra para amostra, tal não sucedendo no perfil 2 do Hospital de Santo António (Fig. 1.32), onde todas as arenas apresentam composições granulométricas muito próximas desde a base do perfil (9 m de profundidade) até ao topo. Variações alternadas da granulometria constituem também casos frequentes nos perfis de meteorização do granito do Porto.

Quadro 1.6 - Características granulométricas e limites de Atterberg das arenas e sua classificação (ASTM D 2487-93).

CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS E LIMITES DE ATTERBERG DAS ARENAS E SUA CLASSIFICAÇÃO									
AMOSTRA	WL	WP	IP	f < 0,074 mm	f < 0,002 mm	Cu	Cc	d	CLASSIFICAÇÃO
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
FC-G1	NP	NP	0	41,4	4,3	55,79	1,26	1,39	SM - Areia siltosa
FC-G2	NP	NP	0	19,1	3	50,67	3,64	nd	SM - Areia siltosa
FC-G3	NP	NP	0	15,4	2	25,48	2,64	1,96	SM - Areia siltosa
FC-G5	NP	NP	0	26,6	5,2	59,27	1,63	nd	SM - Areia siltosa
FC-G9	37	25	12	51,4	22,6	193,37	0,24	1,59	ML - Silte arenoso
FC-G12	NP	NP	0	18	1,7	21,28	1,42	1,67	SM - Areia siltosa
FC-G13	37	26	11	39,4	7,4	147,84	0,74	1,45	SM - Areia siltosa
FC-G14	NP	NP	0	33,4	6,5	101,76	2,57	1,39	SM - Areia siltosa
FC-G15	NP	NP	0	43	6,8	72,96	0,61	1,28	SM - Areia siltosa
FC-G16	NP	NP	0	37,1	4,8	70,14	0,39	1,49	SM - Areia siltosa
FC-G17	33	30	3	29,5	10,6	382,33	6,79	nd	SM - Areia siltosa
FC-G20	30	21	9	52,4	20,2	160,67	0,21	1,81	CL - Argila magra arenosa
FC-G21	32	21	11	46,4	23,2	267,25	0,23	1,48	SC - Areia argilosa
FC-G22	30	22	8	32,3	12,3	618,30	6,43	1,57	SC - Areia argilosa
P3.1	NP	NP	0	29,4	3,7	74,30	1,55	1,47	SM - Areia siltosa
P3.2	NP	NP	0	14,1	2,1	34,69	1,86	1,62	SM - Areia siltosa
P3.3	NP	NP	0	13,9	2,5	24,80	1,94	1,8	SM - Areia siltosa
P3.4	NP	NP	0	11,2	2,7	19,19	2,18	1,34	SW-SM - Areia bem graduada com silte
P3.6	NP	NP	0	20,7	2,2	55,26	2,72	1,57	SM - Areia siltosa
P3.7	NP	NP	0	26,7	2,4	74,30	1,65	1,46	SM - Areia siltosa
P3.8	NP	NP	0	27,8	3,7	82,33	1,49	1,55	SM - Areia siltosa
P3.9	NP	NP	0	20,5	2,9	47,93	2,01	1,51	SM - Areia siltosa
P4.10	NP	NP	0	17,3	1,6	37,32	0,68	1,93	SM - Areia siltosa
P4.11	NP	NP	0	14,4	2,1	54,06	1,53	1,86	SM - Areia siltosa
SH5	NP	NP	0	34,3	7,2	86,23	2,45	1,72	SM - Areia siltosa
SH7	NP	NP	0	31,8	5,2	78,38	2,10	1,54	SM - Areia siltosa
SH9	36	33	3	38	8,7	104,24	2,19	1,53	SM - Areia siltosa
SH10	NP	NP	0	24,2	3,1	66,38	2,85	1,67	SM - Areia siltosa
SH11	NP	NP	0	16,8	3,4	35,90	2,29	2,02	SM - Areia siltosa
SH12	29	26	3	28,9	3,3	57,59	1,38	1,7	SM - Areia siltosa
SH13	NP	NP	0	23,6	3	37,08	1,71	1,89	SM - Areia siltosa
SH14	27	24	3	36,6	6,8	90,40	1,49	1,61	SM - Areia siltosa
SH15	NP	NP	0	32,7	3,3	61,32	1,45	1,48	SM - Areia siltosa
SH16	36	33	3	39	6,2	60,06	1,61	1,45	SM - Areia siltosa
VCI-A2	NP	NP	0	20,8	3,1	53,02	2,25	1,49	SM - Areia siltosa
VCI-A3	NP	NP	0	24	6	126,85	3,95	1,53	SM - Areia siltosa
VCI-A4	32	26	6	40,3	18,5	394,33	2,43	1,58	SM - Areia siltosa
C1 *	NP	NP	0	30,7	nd	nd	nd	nd	SM - Areia siltosa
C2 *	48	40	8	39,1	3,7	63,33	1,76	nd	SM - Areia siltosa
C3 *	54	42	12	42,8	5,4	92,36	2,63	nd	SM - Areia siltosa
VCI 1 *	35	32	3	23,6	nd	nd	nd	nd	SM - Areia siltosa
VCI 2 *	34	26	8	25,2	4,7	118,29	3,80	nd	SM - Areia siltosa
VCI 4 *	30	26	4	21,2	nd	nd	nd	nd	SM - Areia siltosa
VCI 5 *	32	30	2	33,9	5,9	103,91	2,96	nd	SM - Areia siltosa
VCI 6 *	35	27	8	26,4	nd	nd	nd	nd	SM - Areia siltosa
VNG 4 *	NP	NP	0	31,2	4,1	30,99	4,29	nd	SM - Areia siltosa
VNG 5 *	33	26	7	30,9	5,8	96,27	3,12	nd	SM - Areia siltosa
VNG 6 *	37	30	7	37,6	6,7	120,33	1,29	nd	SM - Areia siltosa
Média das amostras SM (N = 39)					4,9 % (+- 3,0)				
Média das amostras SC (N = 2)					17,8 % (+- 5,4)				
Média de todas as amostras (N = 44)					6,2 % (+- 5,3)				
* - Resultados obtidos por Begonha, A. (1989)									
nd - Resultado não determinado									

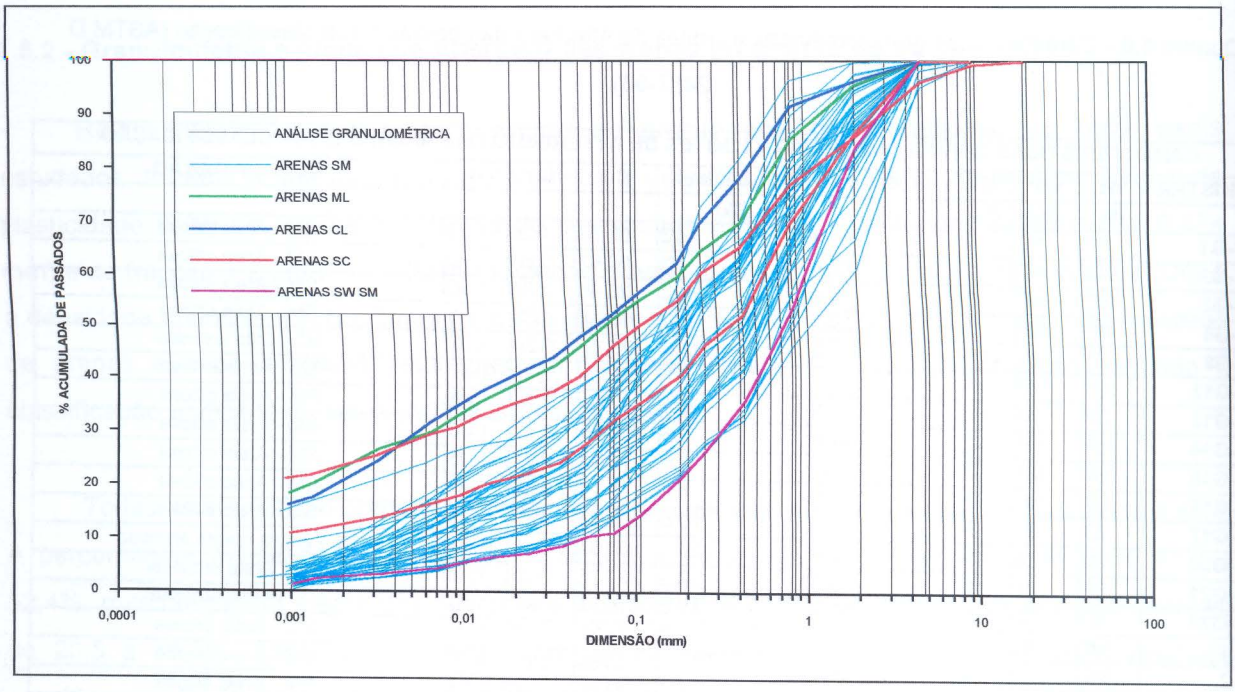

Fig. 1.29 - Análise granulométrica de quarenta e oito arenas do granito do Porto.

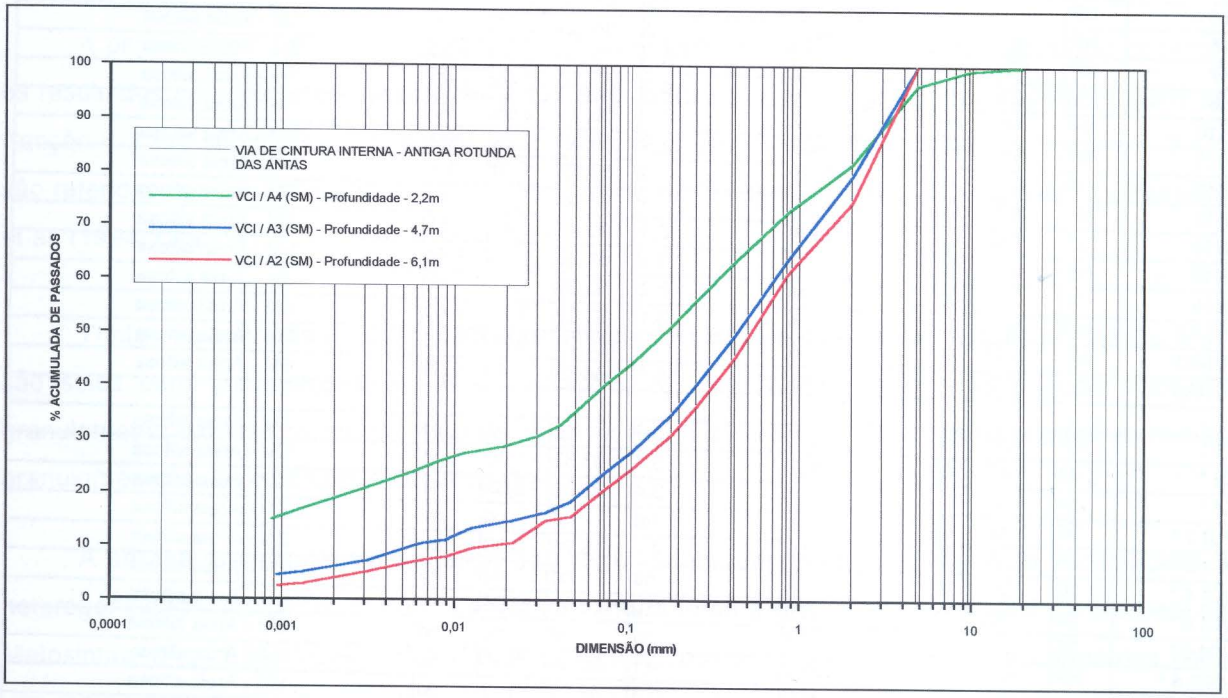

Fig. 1.30 - Análise granulométrica das arenas do perfil de meteorização da Via de Cintura Interna - antiga Rotunda das Antas.

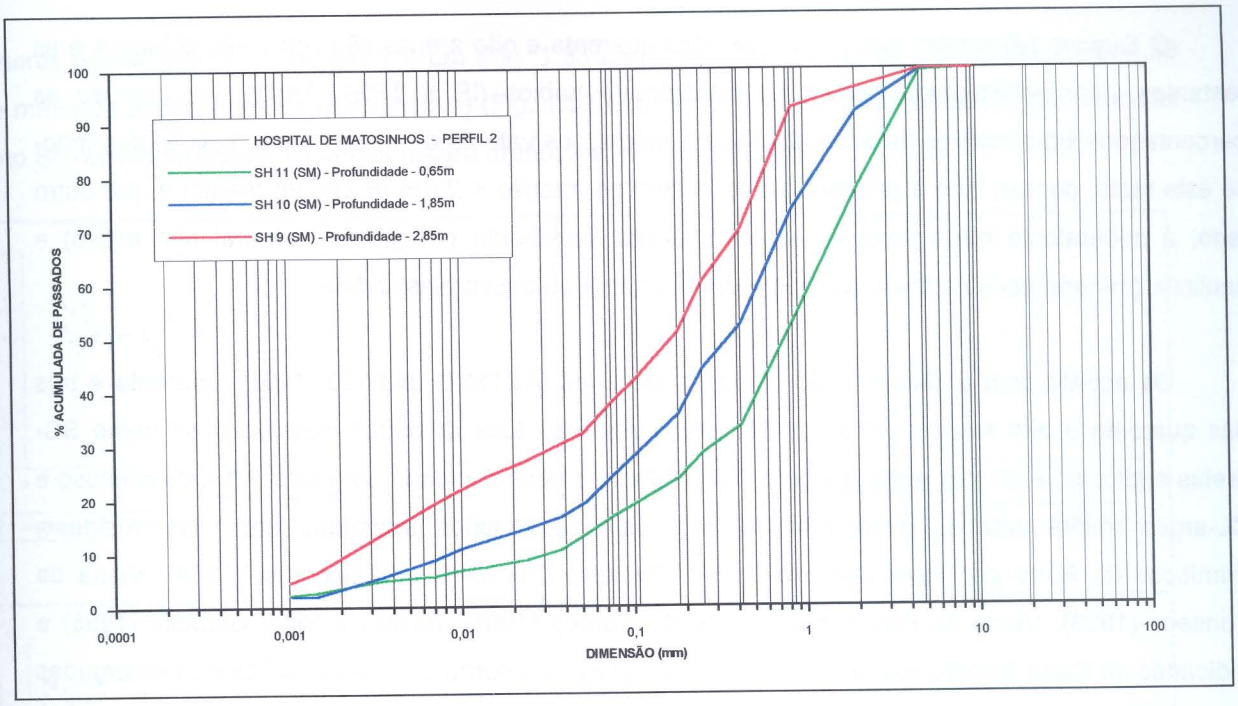

Fig. 1.31 - Análise granulométrica das arenas do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Matosinhos.

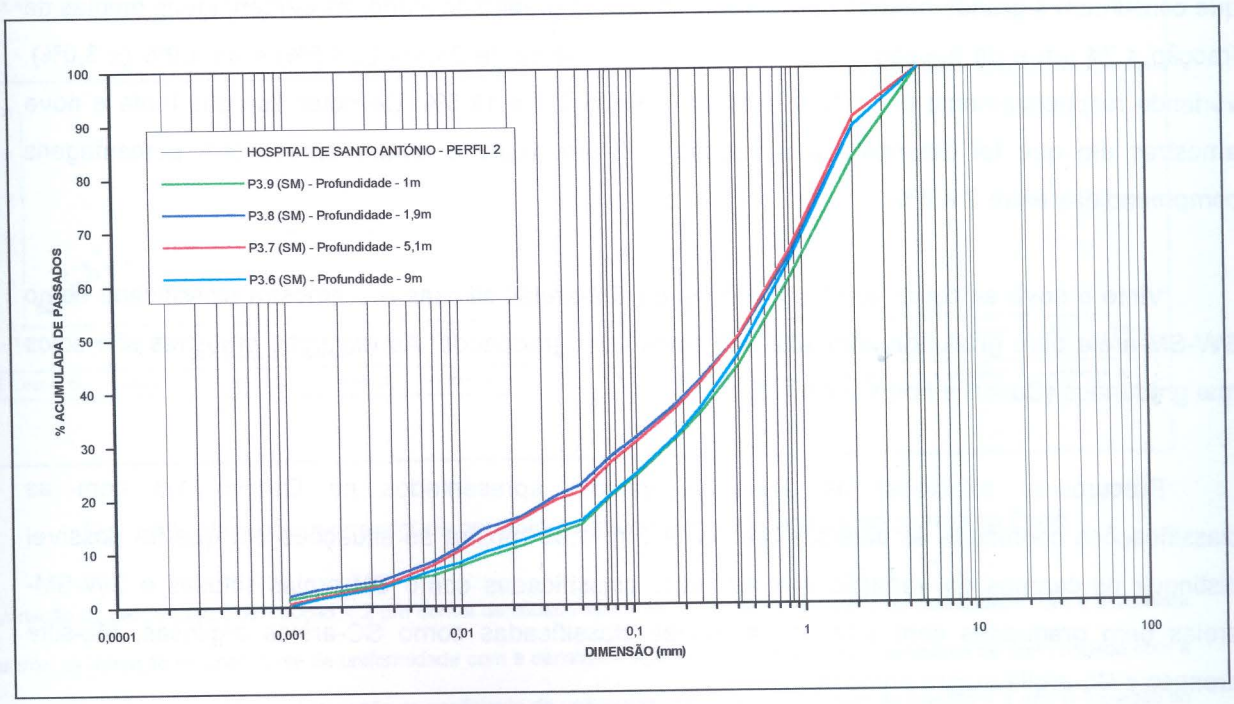

Fig. 1.32 - Análise granulométrica das arenas do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Santo António.

O Quadro 1.6 mostra que vinte e oito das quarenta e oito arenas são solos não plásticos e as restantes vinte apresentam índices de plasticidade baixos (IP ≤ 12%). Tendo em atenção as percentagens significativas de finos (29,5% em média), os valores do IP são muito baixos, devendo-se este facto, por um lado à pequena percentagem de fracção < 2 μm (6,2% em média) e, por outro lado, à mineralogia desta fracção, essencialmente constituída por gibsite (mineral não activo) e caulinite (mineral pouco activo) que conferem nenhuma ou pouca plasticidade.

De acordo com a classificação unificada de solos (ASTM D 2487-93, 1993), quarenta e três das quarenta e oito arenas são solos SM-areias siltosas, duas amostras classificam-se como SC-areias argilosas, e as três restantes como SW-SM-areia bem graduada com silte, ML-silte arenoso e CL-argila magra arenosa. Confirmam-se pois as classificações atribuídas aos solos residuais graníticos do Porto por Silva Cardoso (1986), Teixeira Duarte (1986), Begonha (1989), Viana da Fonseca (1993), Viana da Fonseca et al. (1994), Santos (1995), Santos e Silva Cardoso (1995) e indicadas na Carta Geotécnica do Porto (1995), estando de acordo com as classificações outorgadas para outros solos residuais graníticos por Horta da Silva (1974), Loudon et al. (1980), Onitsuka (1983), Barreiros Martins (1987), Begonha (1989), Ferreira Gomes et al. (1995).

Relativamente às arenas com a estrutura conservada classificadas como SM-areias siltosas que constituem a grande maioria dos solos residuais do granito do Porto, as percentagens médias da fracção < 74 μm e da fracção < 2 μm são respectivamente de 28,4% (± 8,5%) e de 4,9% (± 3,0%), variando respectivamente entre 13,9 e 43,0% e entre 1,6 e 18,5%. De notar que das trinta e nove amostras em que foi determinada a fracção < 2 μm, trinta e quatro apresentam percentagens compreendidas entre 2 e 8%.

Vinte e nove amostras em trinta e nove de SM-areias siltosas e a amostra classificada como SW-SM-areia bem graduada com silte são solos bem graduados. As restantes amostras são solos mal graduados (Cu < 6 e / ou 1 > Cc > 3).

Procurou-se relacionar os diferentes valores apresentados no Quadro 1.6 com as classificações conferidas às diversas arenas. A Fig. 1.33 mostra as situações em que foi possível distinguir os campos de variação das amostras classificadas como SM-areias siltosas e SW-SM-areias bem graduadas com silte das amostras classificadas como SC-areias argilosas, ML-silte arenoso e CL-argila magra arenosa.

Relativamente à densidade aparente (Fig. 1.33 a,b,c), à percentagem de fracção < 74 μm (Fig. 1.33 d) e ao coeficiente de curvatura (Fig. 1.33 f), todos os grupos apresentam valores idênticos, não sendo possível distinguí-los somente através destes três parâmetros. De um modo geral, constata-se que as arenas SM-areias siltosas e a arena SW-SM-areia bem graduada com silte apresentam

menores percentagens de fracção < 2 μm (Fig. 1.33 a,e), menores índices de plasticidade (Fig. 1.33 b) e menores coeficientes de uniformidade (Fig. 1.33 c,d,e,f) relativamente às amostras classificadas como SC-areias argilosas, CL-argila magra arenosa e ML-silte arenoso.

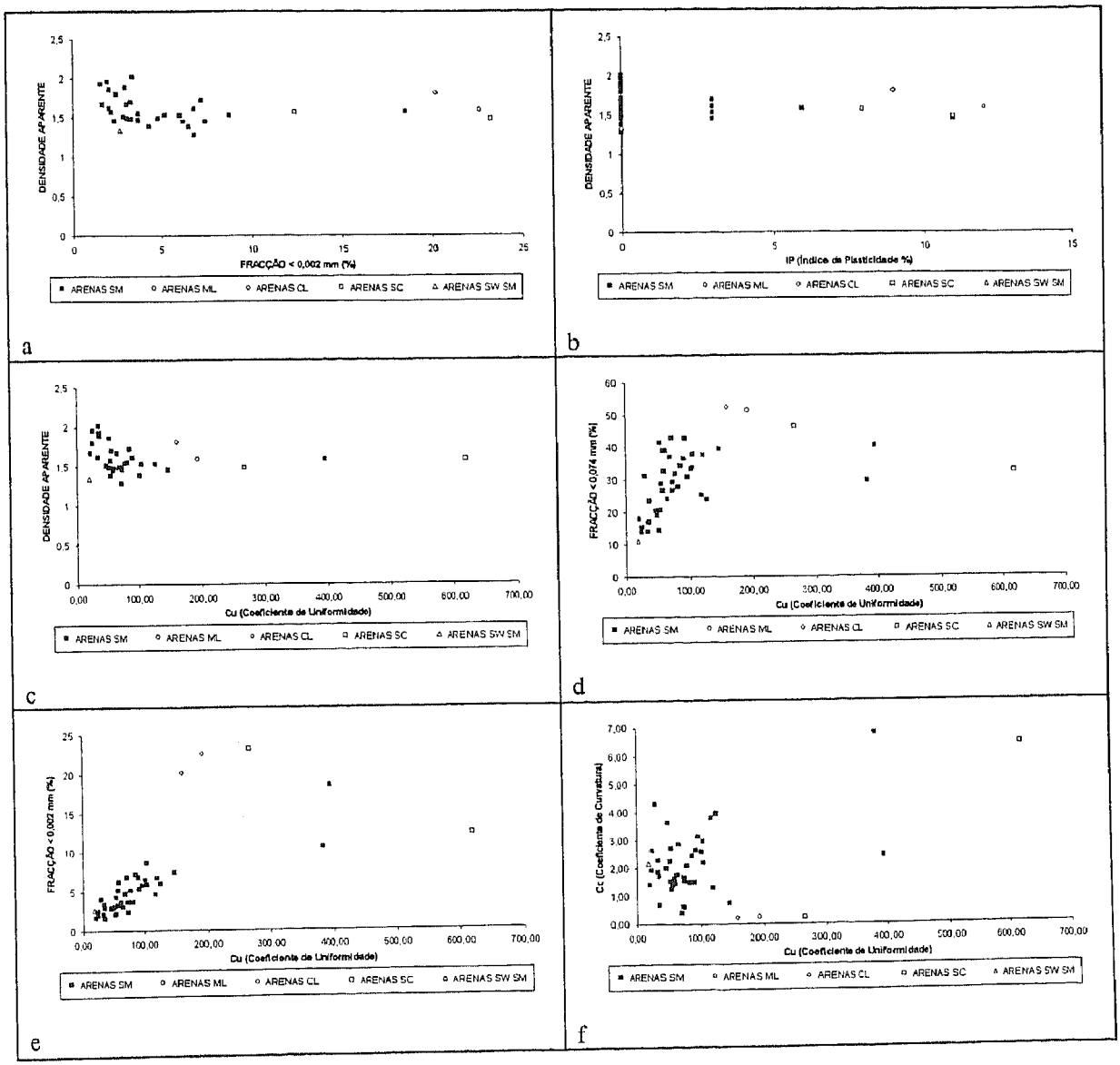

Fig. 1.33 - Variações entre alguns parâmetros geotécnicos das arenas do granito do Porto.

a) Variação da percentagem de fracção < 2 μm com a densidade aparente; b) Variação do índice de plasticidade com a densidade aparente; c) Variação de coeficiente de uniformidade com a densidade aparente; d) Variação do coeficiente de uniformidade com a percentagem de fracção < 74 μm; e) Variação do coeficiente de uniformidade com a percentagem de fracção < 2 μm; f) Variação do coeficiente de uniformidade com o coeficiente de curvatura.

1.6 - CONCLUSÕES

O granito do Porto é um leucogranito de grão médio, de duas micas, de cor cinzenta clara com textura hipidiomórfica granular por vezes com tendência porfiróide, sendo constituído por quartzo, microclina (Or = 93% em média) frequentemente pertítica, plagioclase (Ab = 90% em média), moscovite, biotite e, por zircão e apatite como minerais acessórios.

Fenómenos tardi-a pós-magmáticos são responsáveis pela moscovitização da plagioclase, microclina e biotite, albitização da microclina e cloritização da biotite de que resultaram respectivamente a formação de várias gerações de micas dioctaédricas por vezes associadas à fibrolite, a formação de plagioclase secundária responsável pela pertitização da microclina e a formação de clorite à qual se associam o rútilo e a leucoxena. Estes fenómenos estão ainda associados à formação de raros interestratificados expansivos clorite/esmectite e de uma fase esmectítica pura.

O granito do Porto aflora sempre meteorizado, quer como rocha compacta quer como arena com a estrutura original conservada. Os perfis de meteorização atingem em muitos locais profundidades superiores a vinte metros, caracterizando-se pela grande variabilidade do tipo de perfis e espessura das arenas.

O estádio inicial da meteorização do granito do Porto, materializado pela rocha meteorizada compacta, caracteriza-se pelos seguintes minerais de neoformação: interestratificados vermiculíticos e cloríticos não expansivos, caulinite e gibsite.

As fases mais avançadas da meteorização do granito do Porto, correspondentes às arenas com a estrutura original conservada, caracterizam-se por uma meteorização esquelética com perdas totais ou muito fortes de Ca, Na e P e perdas menores de Si, K e Al, traduzindo a meteorização total ou quase total da plagioclase e da apatite, a meteorização parcial da biotite e moscovite e a maior resistência à meteorização da microclina e principalmente do quartzo. Nas arenas de topo dos perfis, as perdas totais de material, relativamente à rocha sã, são em média de 41%. A fracção < 2 μm é essencialmente constituída por gibsite, dominante, e caulinite, minerais representativos de um elevado grau de evolução mineralógica, constituindo os principais produtos finais da meteorização. O desenvolvimento de uma rede porosa de tipo fissural, durante o processo de meteorização, impõe condições de forte percolação da água com formação, a partir da biotite e da moscovite, de: folhetos orientados de caulinite por substituição das micas por recristalização pseudomórfica; cristalização directa ou indirecta de lamelas de gibsite, posicionadas aproximadamente na perpendicular aos planos de clivagem (001) das micas e formação de um cristaliplasma desordenado de gibsite entre os cristais orientados de gibsite ou envolvendo a caulinite.

Do ponto de vista geotécnico, as arenas são solos residuais não plásticos ou de baixa plasticidade (IP ≤ 12%), maioritariamente bem graduados, contendo percentagem média significativa de finos (29,5%) e pequena percentagem média de fracção < 2 μm (6,2%), comprovando o carácter esquelético da meteorização. As análises granulométricas obtidas ao longo dos perfis de meteorização confirmam a grande aleatoriedade destes, quer com granulometrias cada vez mais finas da base para o topo quer com granulometrias cada vez mais grosseiras no mesmo sentido quer, ainda, com variações alternadas de granulometria. As arenas classificam-se, na generalidade como solos SM-areias siltosas. Os menores valores da percentagem de fracção < 2 μm, do coeficiente de uniformidade e do índice de plasticidade permitem distinguir as arenas SM-areias siltosas e SW-SM-areias bem graduadas com silte dos restantes grupos de arenas.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES FÍSICAS DO GRANITO DO PORTO

2.1 - INTRODUÇÃO

Grau de meteorização define-se como o conjunto de propriedades de natureza mineralógica, física, química e geotécnica que caracterizam a rocha em determinado estádio de evolução do processo de meteorização. Alterabilidade é a maior ou menor facilidade com que dada rocha se altera, isto é, a susceptibilidade que a rocha apresenta, em qualquer momento do seu processo de evolução, em relação à alteração.

Diversos autores e instituições, designadamente Moye (1955), Ruxton e Berry (1957), Little (1969), Anon (1970, 1972), Dearman (1974, 1976), Sociedade Internacional de Mecânica de Rochas (ISRM, 1978), Irfan e Dearman (1978) e Associação Internacional de Geologia de Engenharia (IAEG, 1981) propuseram classificações do grau de meteorização das rochas e maciços rochosos, baseando-se exclusivamente em características como a existência / inexistência de meteorização, o confinamento ou não da meteorização às descontinuidades, o grau de coloração / descoloração do material rochoso e descontinuidades, a presença / ausência de material friável, a razão rocha / solo e a preservação ou não da textura do material rochoso ou da estrutura do maciço rochoso. Hencher e Martin (1982) utilizaram, para além de algumas das características acima referidas, a quantificação de ensaios-índice simples realizados in situ, nomeadamente o valor do ressalto do esclerómetro de Schmidt, a resistência oferecida ao martelo de geólogo e a resistência obtida pelo penetrómetro manual. A classificação de Little (1969) relaciona as características das rochas com algumas propriedades geotécnicas e com a sua aplicabilidade em obras de Engenharia Civil. Gamon (1983) publica um estudo comparativo entre as diversas classificações utilizadas na descrição geotécnica das rochas meteorizadas de Hong Kong.

No estudo do grau de meteorização e da alterabilidade de amostras de rochas recorre-se a valores de parâmetros físicos, químicos e petrográficos. Entre os parâmetros físicos mais utilizados podem enumerar-se a porosidade, a densidade e o peso específico aparentes, a velocidade de propagação dos ultra-sons, a resistência à compressão uniaxial, o módulo de elasticidade, o valor do ressalto do esclerómetro de Schmidt e a permeabilidade, entre outros. No que concerne aos parâmetros químicos destacam-se as percentagens de determinados elementos químicos ou compostos, obtidas por análises químicas, e, ainda, algumas razões, somatórios ou diferenças entre essas percentagens de elementos ou compostos. Entre os parâmetros petrográficos salientam-se as percentagens modais de minerais e fracturas, calculadas por contagem de pontos no microscópio óptico.

Estudos de caracterização de rochas meteorizadas e do estabelecimento de correlações entre o grau de meteorização e alguns parâmetros físicos, químicos e petrográficos obtidos in situ ou em laboratório foram realizados por Parker (1970), Dearman e Irfan (1978), Baynes e Dearman (1978b),

Baynes et al. (1978), Baudracco et al. (1982), Lumb (1982-83), Türk e Dearman (1983), Dearman et al. (1987), Lee e Freitas (1988), Fookes et al. (1988), Christaras (1991), Karpuz e Pasamehmetoglu (1992) e Santos (1995).

O estudo do grau de meteorização e da alterabilidade das rochas com vista à sua aptidão como material de construção, nomeadamente cantarias, inertes para betões e revestimentos interiores e exteriores de edifícios, tem sido objecto de análises com recurso a ensaios de alteração forçada, realizados em laboratório e a estudos comparativos entre os resultados de ensaios experimentais e os obtidos em consequência dos processos naturais de meteorização.

Iliev (1966) classifica os parâmetros físicos quanto à variação dos seus valores comparativamente aos da rocha sã em forte, moderada e fracamente influenciados pela meteorização. Os parâmetros fortemente influenciados pela meteorização aumentam ou reduzem os seus valores mais de duas vezes, os parâmetros moderadamente influenciados pela meteorização apresentam variações inferiores a duas vezes e os parâmetros fracamente influenciados pela meteorização não exibem variações significativas. Considera a porosidade, a velocidade de propagação dos ultra-sons, a resistência à compressão uniaxial e o módulo de elasticidade como parâmetros do primeiro grupo, a densidade aparente e o coeficiente de Poisson como pertencentes ao segundo grupo e a densidade das partículas sólidas como exemplo do terceiro grupo. Verifica que, no monzonito do plutão de Vitosha na região de Sófia, as rochas muito meteorizadas apresentam em relação à rocha sã, decréscimos de 10% na densidade aparente, aumentos de cinco vezes na porosidade e uma diminuição em mais de três vezes na velocidade de propagação dos ultra-sons. Dada a facilidade na determinação deste último parâmetro e com o objectivo de estimar o grau de meteorização das amostras, propõe uma classificação baseada no coeficiente de meteorização (k) dado pela expressão:

$$k = (v_o - v_w) / v_o \qquad (2.1)$$

em que v_o e v_w correspondem respectivamente às velocidades de propagação dos ultra-sons na rocha sã não meteorizada e na rocha meteorizada. No Quadro 2.1 apresenta-se esta classificação.

Quadro 2.1 - Classificação do grau de meteorização segundo o coeficiente de meteorização k (Iliev, 1966).

GRAU DE METEORIZAÇÃO	VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DOS ULTRA-SONS (m / s)	k
SÃO	> 5000	0,0
LIGEIRAMENTE METEORIZADO	4000 - 5000	0,0 - 0,2
MODERADAMENTE METEORIZADO	3000 - 4000	0,2 - 0,4
FORTEMENTE METEORIZADO	2000 - 3000	0,4 - 0,6
MUITO FORTEMENTE METEORIZADO	< 2000	0,6 - 1,0

Zezza (1990) considera o coeficiente equivalente Δv que estima o grau de deterioração das pedras dos monumentos dado pela expressão:

$$\Delta v = (v_q - v_b) / v_q \qquad (2.2)$$

em que v_q e v_b correspondem respectivamente às velocidades de propagação dos ultra-sons na rocha quando extraída da pedreira e nas pedras dos monumentos. Utiliza este parâmetro conjuntamente com o coeficiente k de Iliev (1966) na determinação do grau de meteorização.

Ensaios de alteração acelerada têm sido objecto de vários trabalhos com vista à previsão do comportamento das rochas, designadamente ensaios de fadiga térmica com secagem e molhagem (Aires-Barros, 1978; Mouraz Miranda (1986); ensaios envolvendo a cristalização de sais por sucessão de ciclos com alternância de fases de secagem e molhagem dos provetes com soluções de sulfato de sódio decahidratado (Ordaz e Esbert, 1985; Esbert et al., 1989; Montoto et al., 1990; Grossi et al., 1996, 1997a; Grossi et al., 1997b), com soluções de sulfato e de água do mar (Sousa Coutinho, 1988) e com soluções de cloreto de sódio (Warke e Smith, 1994); ensaios de lixiviação com utilização do extractor de Soxhlet (Aires-Barros e Mouraz Miranda, 1979; Ladeira e Minette, 1984; Mouraz Miranda, 1985b, 1986); ensaios de percolação livre em circuito fechado, de percolação forçada e de abrasão mecânica de amostras imersas em água e submetidas a rotação (Mouraz Miranda, 1986) e ensaios de ataque de soluções ácidas de HCl, HNO_3 e H_2SO_4 em lâminas delgadas (Silva e Simão, 1995, 1997).

Fookes et al. (1988) consideram que um único ensaio não deve ser utilizado na previsão da durabilidade, preferindo combinações de ensaios entre os quais referem a absorção de água, densidade aparente, resistência ao sulfato de magnésio e resistência a cargas pontuais.

Os ensaios de alteração acelerada são, de um modo geral, de execução complexa e demorada. Um dos principais objectivos dos estudos de correlações entre as várias propriedades físicas das amostras é a escolha de um ensaio rápido, se possível não destructivo, que possa ser utilizado como substituto de outros ensaios mais complexos, demorados ou destructivos, permitindo inferir com pequena margem de erro os valores de outras propriedades.

Diversos autores, designadamente Dearman e Irfan (1978), Baudracco et al. (1982), Türk e Dearman (1983), Dearman et al. (1987), Christaras (1991), Karpuz e Pasamehmetoglu (1992), Dobereiner et al. (1993) e Santos (1995) estudam correlações entre várias propriedades físicas. No Quadro 2.2 são apresentadas as correlações publicadas por alguns destes autores e as rochas para as quais estão associadas.

Quadro 2.2 - Correlações entre algumas propriedades físicas. Coeficientes de correlação (r).

CORRELAÇÕES	r	ROCHAS	AUTORES
$SHV = 0{,}491\ v^{0{,}573}$ (TG)	+ 0,91	GRANITOS DE DARTMOOR, HINGSTON DOWN E BODMIN MOOR NO SW DA INGLATERRA E GRANITOS DE DALBEATTIE E PETERHEAD DA ESCÓCIA (TG) - Todos os granitos (GG) - Granitos de grão grosseiro (GF) - Granitos de grão fino (HD) - Granito de Hingston Down (SHV ≥ 39) - Todos os granitos com SHV≥39	DEARMAN e IRFAN (1978)
$SHV = 0{,}142\ v_s^{0{,}707}$ (TG)	+ 0,92		
$N_{ef} = 30{,}742 - 0{,}478\ SHV$ (GF)	- 0,91		
$N_{ef} = 10{,}807 - 0{,}170\ SHV$ (GG)	- 0,94		
$I_{QAT} = 15{,}643 - 0{,}251\ SHV$ (GF)	- 0,96		
$I_{QAT} = 4{,}55 - 0{,}072\ SHV$ (GG)	- 0,94		
$N_{ef} = 85{,}765 - 9{,}966 \log v$ (GF)	- 0,997		
$N_{ef} = 26{,}911 - 3{,}120 \log v$ (GG)	- 0,98		
$d = 0{,}843\ v^{0{,}133}$ (HD)	+ 0,995		
$d = 3{,}67 \times 10^{-5} v + 2{,}47$ (GG)	+ 0,84		
$d_s = 0{,}320 + 0{,}272 \log v_s$ (TG)	+ 0,91		
$I_{QAT} = 42{,}531 - 16{,}112\ d$ (TG)	- 0,98		
$I_{QAT} = 2{,}239 \times 10^{7}\ v^{-2{,}136}$ (TG)	- 0,84		
$SHV = 12{,}45\ \sigma^{0{,}288}$ (TG)	+ 0,94		
$SHV = 0{,}098\ \sigma + 37{,}485$ (SHV ≥ 39)	+ 0,86		
$SHV = 18{,}227\ \sigma_s^{0{,}231}$ (TG)	+ 0,92		
$SHV = 0{,}103\ \sigma_s + 41{,}578$ (SHV ≥ 39)	+ 0,87		
$SHV = 5{,}313 \times 10^{-4} E_t + 32{,}17$ (TG)	+ 0,93		
$\log E_t \times 10^{-4} = 1{,}76 - 0{,}362\ I_{QAT}$ (TG)	- 0,96		
$E_t = (1{,}475 \times 10^{-3} v - 1{,}171) 10^4$ (TG)	+ 0,89		
$\sigma = 8{,}8\ (E_i / \nu_i)^{0{,}56}$	+ 0,82	GRANITOS DO SW DE INGLATERRA	TÜRK e DEARMAN (1983)
$v = 17723\ d - 47110$	+ 0,96	DOLERITO - KNOWESGATE QUARRY	DEARMAN et al. (1987)
$v = 5012\ N^{-0{,}39}$	- 0,98		
$d = 2{,}94 - 0{,}03\ N$	- 0,98		
$\sigma_t = -13{,}04 + 0{,}12\ \sigma$	+ 0,99	GRANITOS DE SITHONIA, XANTHI, VRONTOU, ARNEA, KAVALA E FANOS (NORTE DA GRÉCIA)	CHRISTARAS (1991)
$N_T = 4{,}77 - 0{,}95\ v \times 10^{-3}$	- 0,91		
$\sigma = 59{,}79\ e^{0{,}66\ v \cdot 1000}$	+ 0,90		
$d = 2{,}21 + 0{,}09\ v \times 10^{-3}$	+ 0,90		
$N_T = 25{,}21 - 9{,}35\ d$	- 0,94		
$SHV = -67{,}25 + 17{,}26 \ln \sigma$ (TAA)	+ 0,94	ANDESITOS DE ANKARA (TAA) - Todos os andesitos de Ankara; (AÇE) - Çubuk e Esertepe; (AGH) - Gölbasi e H. Gazi	KARPUZ e PASAMEHMETOGLU (1992)
$N_{ef} = 23{,}16\ e^{-0{,}04\ SHV}$ (AÇE)	- 0,96		
$N_{ef} = 25{,}19 - 0{,}28\ SHV$ (AGH)	- 0,88		
$\gamma = -2{,}22 + 3{,}45 \ln v$ (W5; W4; W3)	+ 0,945	GRANITO DO PORTO (W3) - Amostras meteorizadas W3 (W4) - Amostras meteorizadas W4 (W5) - Amostras meteorizadas W5	SANTOS (1995)
$\gamma = 23{,}28 + 0{,}00065\ v$ (W4; W3)	+ 0,918		
$\sigma = 5{,}43 \times 10^{-8} \times 2{,}27^{\gamma}$ (W4; W3)	+ 0,711		
$\sigma = -21{,}15 + 3{,}17\ v$ (W4; W3)	+ 0,974		
$\sigma = 6{,}53 + 5{,}29\ E$ (W4; W3)	+ 0,894		
$E = 1{,}38 \times 3{,}51^{\gamma}$ (W4; W3)	+ 0,965		

SHV - valor do esclerómetro de Schmidt; v - velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas (m/s); v_s - velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras saturadas (m/s); N_{ef} - porosidade efectiva (%); I_{QAT} - índice rápido de absorção de água (%); d - densidade aparente em amostras secas; d_s - densidade aparente em amostras saturadas; σ - resistência à compressão uniaxial em amostras secas (MPa); σ_s - resistência à compressão uniaxial em amostras saturadas (MPa); σ_t - resistência à tracção (MPa); E_t - módulo de elasticidade tangente correspondente a 50% da tensão de rotura (MPa); (E_i / ν_i) - razão entre o módulo de elasticidade (E_i) e o coeficiente de Poisson (ν_i) correspondentes a 50% da tensão de rotura (GPa); N - porosidade (%); N_T - porosidade total sob vazio (%); γ - peso específico aparente seco (KN/m^3); E - módulo de elasticidade tangente do troço rectilíneo do diagrama tensões extensões (GPa).

Baudracco et al. (1982) verificam em relação à porosidade, que a resistência à compressão uniaxial e o módulo de Young do granito de Sidobre apresentam comportamentos idênticos. Projectando, nos eixos das ordenadas de dois diagramas cartesianos, os valores da resistência à compressão uniaxial e os do módulo de Young e, nos eixos das abcissas, os da porosidade, constatam a existência, em cada um dos diagramas, de dois troços separados por um hiato a que correspondem valores críticos de porosidade, respectivamente iguais a 0,7% e 1,8%. Para porosidades baixas correspondentes à rocha sã ou muito pouco meteorizada (valores inferiores às porosidades críticas), verificam que para pequenos aumentos de porosidade, correspondem elevados decréscimos da resistência à compressão uniaxial e do módulo de Young, mostrando a sua grande sensibilidade ao desenvolvimento das primeiras microdescontinuidades, associadas ao início do processo de meteorização. Para valores de porosidade superiores às porosidades críticas, os decréscimos da resistência à compressão uniaxial e do módulo de Young são cada vez menores para iguais aumentos de porosidade.

Dobereiner et al. (1993) consideram o teor de humidade em amostras saturadas (w_s) como o melhor ensaio-índice na previsão da resistência à compressão uniaxial em amostras saturadas (σ_s) com diferentes graus de meteorização. Obtêm um coeficiente de correlação r = -0,96 entre w_s e log σ_s. A porosidade, a resistência à compressão uniaxial em amostras saturadas e a velocidade de propagação dos ultra-sons, medida perpendicularmente à foliação, revelam-se como bons índices na avaliação do grau de meteorização dos gneisses de Massiac.

Santos (1995) verifica que, em amostras de granito do Porto com os graus de meteorização W4 e W3 (IAEG, 1981), a velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas (v) varia linearmente com o peso específico aparente seco (γ), mas que se se considerarem, além das amostras anteriores, as de grau W5, a variação entre v e γ é logarítmica. Entre o peso específico seco e a resistência à compressão uniaxial em amostras secas (σ) verifica a existência de uma fraca correlação exponencial (coeficiente de correlação r = 0,711), obtendo boas correlações lineares positivas entre σ e v e entre σ e o módulo de elasticidade tangente (E) do troço rectilíneo do diagrama tensões extensões e uma boa correlação exponencial positiva entre E e γ. Conclui que o peso específico aparente seco e a velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas expressam bastante bem a influência da intensidade da meteorização na degradação das características mecânicas do granito do Porto, nomeadamente na resistência à compressão uniaxial. As expressões que correlacionam os diferentes parâmetros vêm indicadas no Quadro 2.2.

Diversos autores (Mello Mendes et al., 1966; Dearman e Irfan, 1978; Christaras, 1991) propõem, para a caracterização do grau de meteorização das rochas, a introdução de índices petrográficos obtidos por contagem de pontos (análise modal), correlacionando-os com os os valores de outros parâmetros físicos.

Mello Mendes et al. (1966) indicam para o granito o índice micropetrográfico k' dado pela expressão:

$$k' = (\%\ \text{quartzo} + \%\ \text{feldspatos} + \%\ \text{micas} + \%\ \text{outros}) / (\%\ \text{minerais alterados} + \%\ \text{fissuras} + \%\ \text{vazios}) \quad (2.3)$$

Dearman e Irfan (1978) propõem o índice petrográfico I_p, igual à razão entre a percentagem de constituintes sãos e a percentagem de constituintes meteorizados, e o índice petrográfico da fracturação I_f, igual à percentagem de microfracturas e vazios. O Quadro 2.3 apresenta os intervalos de variação propostos pelos dois autores para diversos parâmetros físicos e índices petrográficos relativamente ao grau de meteorização dos granitos.

Quadro 2.3 - Caracterização dos graus de meteorização dos granitos (Dearman e Irfan, 1978).

GRAU DE METEORIZAÇÃO DO MATERIAL ROCHOSO	DESCRIÇÃO DO MATERIAL ENSAIADO	ÍNDICE RÁPIDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	DENSIDADE APARENTE EM AMOSTRAS SECAS	VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DOS ULTRA-SONS EM AMOSTRAS SATURADAS	VALOR DO ESCLERÓMETRO DE SCHMIDT	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO UNIAXIAL EM AMOSTRAS SATURADAS	ÍNDICE PETRO-GRÁFICO	ÍNDICE PETRO-GRÁFICO DE FRACTURAÇÃO
		I_{QAT} (%)	d	V_s (m / s)	SHV	σ_s (MPa)	I_p	I_f (%)
SÃO - GRAU I	SÃO	< 0,2	> 2,63	> 5000	> 58	> 150	> 10	< 1
COLORAÇÃO PARCIAL GRAU II i - i i	COLORAÇÃO PARCIAL	0,2 - 1,0	2,57 - 2,63	4800 - 5000	56 - 58	120 - 150	7 - 10	1 - 2
COLORAÇÃO TOTAL - GRAU II iv	COLORAÇÃO TOTAL	0,2 - 1,0	2,57 - 2,63	4600 - 5000	53 - 58	100 - 150	6 - 10	1 - 3
METEORIZADO GRAU III	METEORIZADO	1,0 - 2,0	2,51 - 2,57	3450 - 4600	45 - 53	50 - 100	4 - 6	3 - 4
METEORIZADO GRAU IV	METEORIZADO	2,0 - 10,0	2,00 - 2,51	< 3450	20 - 45	2,5 - 50	2 - 4	4 - 10
SOLO - GRAU V	SOLO	> 10,0	< 2,00	-	< 20	< 2,5	< 2	> 10

Christaras (1991), no estudo de granitos do Norte da Grécia, indica o índice de meteorização WI, igual à razão entre a percentagem de minerais meteorizados e microfissuras e a percentagem de minerais não meteorizados, percentagens obtidas por análise modal em lâminas delgadas de cinco tipos destes granitos.

Os trabalhos referidos mostram a utilidade de que se reveste o estudo de diversos parâmetros físicos, químicos e petrográficos das rochas e do estabelecimento de correlações que permitem a previsão dos resultados de ensaios, cuja execução não é possível levar por diante, devido à obtenção de resultados não ser compatível com os períodos de tempo longos necessários para concluir determinados ensaios ou à quase impossibilidade de obtenção de amostragem. Estas

situações são particularmente importantes no estudo do estado de meteorização ou de deterioração das pedras em monumentos ou em edifícios a preservar.

É objectivo, do presente capítulo, a escolha de um ou mais ensaios rápidos e não destructivos que permitam a estimativa de parâmetros do granito do Porto, obtidos em ensaios mais complexos, demorados ou destructivos e, outrossim, das correlações existentes entre os diversos parâmetros com o propósito da sua aplicação futura ao estudo do estado de meteorização ou de deterioração das pedras, utilizadas na construção de grande parte dos monumentos e edifícios de valor histórico da cidade que urge preservar.

2.2 - AMOSTRAGEM

Foram obtidos cento e sessenta e sete provetes cilíndricos dos quais cento e nove com 4 cm de diâmetro por 6 cm de altura e cinquenta e oito com 5 cm de diâmetro e de altura. Os provetes de rocha sã e de rocha meteorizada compacta foram obtidos de amostras anteriormente descritas no Quadro 1.1 do Capítulo 1 e, ainda, das amostras P1, P2, P5.16, P5.17, P5.145 e P5.146 recolhidas no Hospital de Santo António. As amostras P1 e P2 são constituídas por pedras retiradas respectivamente no Bloco Central - 2º piso e no Bloco da Urgência - 1º piso em duas paredes divisórias interiores recobertas por uma camada espessa de argamassa durante obras aí realizadas, e por tal facto consideradas como não tendo sido submetidas a qualquer processo de alteração após a construção do monumento. As amostras P5.16 e P5.17 são duas pedras do rés-do-chão da fachada exterior Este, localizadas junto à porta principal do Bloco de Oftalmologia e que exibem desagregação granular forte. As amostras P5.145 e P5.146 correspondem a duas pedras situadas igualmente no rés-do-chão da mesma fachada, mas na área da Farmácia do hospital, exibindo a formação de placas na zona superficial. No Quadro 2.4 são referenciados todos os provetes cilíndricos relativamente às amostras de onde foram obtidos e de acordo com as suas dimensões.

2.3 - RESULTADOS

Executaram-se nos cento e sessenta e sete provetes cilíndricos os seguintes ensaios:

- absorção por embebição em água que permitiram a determinação da porosidade total sob vazio (N_T) e da porosidade livre ao fim de quarenta e oito horas (N_{48});
- compressão uniaxial em amostras secas que facultaram a determinação da resistência à compressão uniaxial (σ), da extensão longitudinal na rotura (ε) e do módulo de elasticidade tangente (E) no troço rectilíneo do diagrama das tensões extensões;
- determinação da densidade aparente em amostras secas (d);

- determinação da velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas (v).

Quadro 2.4 - Características dos provetes cilíndricos ensaiados e sua referenciação relativamente às amostras a partir das quais foram obtidos.

AMOSTRA	PROVETES DE 4 cm x 6 cm	PROVETES DE 5 cm x 5 cm
P1	H44 A H55	PH9.1 A PH9.3 E PH11.1 A PH11.3
P2		P2.1 A P2.6
P3.10	HSA 106 A HSA 111	P3.10.1 A P3.10.4
P3.11	HSA 126 A HSA 129	
P3.14	HSA 112 A HSA 116	P3.14.1 A P3.14.8
P3.15	HSA 117 A HSA 120	P3.15.1 A P3.15.6
P3.16	HSA 121 A HSA 125	
P3.17	HSA 130 A HSA 132	P3.17.1 A P3.17.6
P3.18	HSA 133 A HSA 137	P3.18.1 A P3.18.5
P3.19	HSA 138 A HSA 142	P3.19.1 A P3.19.4
P4.1	T1 A T12	P4.1.1 A P4.1.6
P4.3	F96 A F105	
P4.5	D78 A D87	
P4.6	D88 A D95	
P4.9	F70 A F77	P4.9.1 A P4.9.7
P5.16	H150	
P5.17	H151 A H154	
P5.145	H143 A H146	
P5.146	H147 A H149	

Os resultados de todos os ensaios são apresentados no Quadro 2.5. No Quadro 2.6 apresentam-se, para a RS, os intervalos de variação, médias, desvios-padrão e número de provetes ensaiados (N) de cada uma das grandezas determinadas e, também os valores mínimos e máximos e o número de provetes ensaiados relativos à RMC, não tendo sido determinadas as médias, os desvios-padrão e os intervalos de variação de cada uma das grandezas, dado estarem representadas várias amostras de RMC com graus de meteorização muito diferentes.

A análise dos resultados dos Quadros 2.5 e 2.6 permite verificar que, com a evolução do processo de meteorização, há uma diminuição dos valores de d, v, σ e E e um aumento de N_T e N_{48}. Todos os parâmetros físicos, com excepção de ε, apresentam variações contínuas e significativas com o grau de meteorização dos provetes, designadamente desde os resultados relativos aos provetes representativos das amostras de rocha sã (P4.3 e P4.9) até aos resultados relativos aos provetes obtidos da amostra mais meteorizada (P3.14).

Em relação à rocha sã e à rocha compacta menos meteorizada, não se verifica nem a existência de um hiato nos valores de σ e E, contrariamente ao indicado por Baudracco et al. (1982) nem, em relação à rocha compacta menos meteorizada, grandes decréscimos de σ e E com o início da meteorização, como afirmam Christaras (1991) e Dobereiner et al. (1993) respectivamente em relação aos granitos de Sithonia, Xanthi, Vrontou, Arnea, Kavala e Fanos do Norte da Grécia e ao

Quadro 2.5 - Propriedades físicas do granito do Porto - resultados dos ensaios.

Provete	N_T	N_{48}	d	v
	(%)	(%)		($m \times s^{-1}$)
T1	2,65	2,27	2,59	
T2	3,03	2,55	2,57	
T3	2,61	2,31	2,58	
T4	2,62	2,26	2,60	
T5	2,69	2,34	2,58	
T6	2,90	2,39	2,58	
T7	2,95	2,54	2,58	
T8	2,77	2,36	2,58	
T9	2,93	2,29	2,58	
T10	2,63	2,27	2,58	
T11	3,06	2,38	2,58	
T12	2,78	2,41	2,57	
H44	1,93	1,72	2,61	5010
H45	1,91	1,70	2,61	4500
H46	2,01	1,78	2,61	4570
H47	1,82	1,63	2,62	4670
H48	1,96	1,53	2,62	4870
H49	1,78	1,60	2,61	4490
H50	3,13	2,71	2,58	3420
H51	3,15	2,73	2,57	2780
H52	3,30	2,84	2,56	2920
H53	3,33	2,85	2,57	3350
H54	3,59	3,00	2,56	3440
H55	3,34	2,91	2,56	2640
F70	0,93	0,64	2,64	6420
F71	0,93	0,63	2,63	6000
F72	0,95	0,65	2,63	5780
F73	0,92	0,68	2,65	6200
F74	0,81	0,80	2,63	6140
F75	0,72	0,66	2,64	6010
F76	0,78	0,75	2,64	6130
F77	0,88	0,77	2,64	6120
D78	3,26	2,89	2,56	
D79	1,59	1,48	2,62	
D80	3,36	2,96	2,57	
D81	2,07	1,90	2,60	
D82	3,94	3,45	2,54	
D83	1,93	1,75	2,60	
D84	3,83	3,33	2,55	
D85	1,63	1,48	2,61	
D86	3,70	3,26	2,55	
D87	3,62	3,22	2,56	
D88	2,88	2,52	2,58	
D89	2,74	2,44	2,58	
D90	2,62	2,33	2,59	
D91	2,41	2,18	2,60	
D92	2,86	2,56	2,58	
D93	2,56	2,29	2,59	
D94	2,71	2,46	2,59	
D95	2,66	2,41	2,59	
F96	1,14	0,96	2,63	
F97	0,96	0,86	2,64	
F98	0,92	0,84	2,64	
F99	1,09	0,96	2,63	
F100	1,09	0,97	2,63	
F101	1,13	1,00	2,63	
F102	0,91	0,78	2,63	
F103	0,96	0,87	2,63	
F104	0,88	0,79	2,64	
F105	0,87	0,75	2,63	

Provete	N_{48}	d	v
	(%)		($m \times s^{-1}$)
HSA106	4,40	2,51	2660
HSA107	4,23	2,53	2990
HSA108	4,05	2,54	3110
HSA109	3,93	2,54	3340
HSA110	4,12	2,53	3240
HSA111	4,19	2,53	2650
HSA112	9,02	2,39	1550
HSA113	8,31	2,41	1720
HSA114	8,80	2,40	1880
HSA115	9,46	2,37	1440
HSA116	10,77	2,34	1300
HSA117	4,48	2,52	3050
HSA118	4,94	2,50	2420
HSA119	4,44	2,51	2620
HSA120	4,43	2,51	2990
HSA121	5,72	2,49	2330
HSA122	4,68	2,52	2990
HSA123	5,84	2,48	2480
HSA124	5,33	2,50	2460
HSA125	5,20	2,50	2810
HSA126	6,09	2,47	2210
HSA127	5,91	2,48	2230
HSA128	6,26	2,47	2200
HSA129	5,99	2,48	1880
HSA130	3,10	2,55	3620
HSA131	3,18	2,56	3750
HSA132	3,15	2,56	4080
HSA133	3,71	2,54	2960
HSA134	3,64	2,55	3220
HSA135	3,75	2,55	2680
HSA136	3,88	2,54	3000
HSA137	3,88	2,54	2870
HSA138	3,83	2,54	3060
HSA139	3,49	2,55	3190
HSA140	4,04	2,53	3380
HSA141	3,96	2,54	3160
HSA142	2,81	2,57	3580
H143	6,47	2,45	
H144	5,27	2,48	2060
H145	7,46	2,42	1600
H146	6,29	2,46	2030
H147	4,48	2,52	
H148	3,38	2,56	3840
H149	3,64	2,54	4270
H150	3,96	2,53	
H151	4,27	2,52	3530
H152	4,29	2,53	3450
H153	4,07	2,52	
H154	4,23	2,53	3570

Provete	N_{48}	d	v	σ	ε	E
	(%)		($m \times s^{-1}$)	(MPa)	($\times 10^{-3}$)	(GPa)
P2.1	2,75	2,57	2960	78,8	11,2	8,41
P2.2	2,45	2,58	3030	103,9	12,3	9,81
P2.3	2,59	2,57	3320	87,6	12,2	8,77
P2.4	3,10	2,56	2090	97,3	12,8	9,48
P2.5	3,00	2,57	2360	95,0	13,4	8,37
P2.6	2,98	2,55	2310	98,4	14,2	8,51
P3.10.1	4,33	2,52	2550	77,5	14,8	6,30
P3.10.2	3,60	2,54	2800	105,7	14,4	9,11
P3.10.3	3,68	2,55	2870	86,8	13,1	7,53
P3.10.4	4,18	2,52	2730	79,8	13,5	6,85
P3.14.1	8,37	2,39	1420			
P3.14.2	9,11	2,37	1400	20,2	15,2	1,04
P3.14.3	8,46	2,39	1540	23,7	16,9	1,35
P3.14.4	8,92	2,37	1390	22,4	13,9	1,15
P3.14.5	8,34	2,40	1500	23,3	15,9	1,28
P3.14.6	9,20	2,37	1340	21,3	17,1	1,10
P3.14.7	7,79	2,41	1690	29,4	16,4	1,74
P3.14.8	7,93	2,41	1640	29,0	16,7	1,68
P3.15.1	4,60	2,50	2460	60,0	13,7	6,01
P3.15.2	4,85	2,50	2260	61,5	13,9	5,03
P3.15.3	4,38	2,51	2590	71,8	12,6	6,81
P3.15.4	3,89	2,53	2780	73,2	11,1	7,49
P3.15.5	4,47	2,51	2520	78,5	12,5	7,55
P3.15.6	4,64	2,49	2400	72,7	12,2	6,88
P3.17.1	2,99	2,56	3570	108,0	11,1	11,16
P3.17.2	2,89	2,55	3760	92,6	12,0	10,11
P3.17.3	2,94	2,56	3750	111,2	11,2	10,83
P3.17.4	2,95	2,56	3610	118,1	12,1	10,46
P3.17.5	3,27	2,54	3460	107,0	11,9	10,45
P3.17.6	3,01	2,56	3530	90,9	11,6	9,07
P3.18.1	3,69	2,54	2680	75,6	11,6	7,77
P3.18.2	3,61	2,55	2310	83,5	13,3	7,90
P3.18.3	3,43	2,55	2450	89,7	12,5	8,88
P3.18.4	3,65	2,55	2550	89,3	12,4	8,96
P3.18.5	3,40	2,55	2160	90,4	13,9	7,96
P3.19.1	2,41	2,58	3980	123,2	12,5	12,05
P3.19.2	2,72	2,56	3610	120,9	11,8	11,81
P3.19.3	2,64	2,57	3750	135,2	12,1	12,89
P3.19.4	3,78	2,53	3080	90,7	13,1	8,66
P4.1.1	2,36	2,59	3600	101,0	11,2	10,79
P4.1.2	2,32	2,58	3590	75,6	9,9	9,17
P4.1.3	2,49	2,59	3700	90,3	11,2	9,48
P4.1.4	2,12	2,58	3620	113,6	12,6	10,35
P4.1.5	2,32	2,58	3370	109,5	11,8	10,95
P4.1.6	2,32	2,59	3590	105,8	11,8	11,05
P4.9.1	0,62	2,63	5700			17,23
P4.9.2	0,61	2,62	5740	157,0	11,2	16,94
P4.9.3	0,61	2,64	5610	141,7	12,0	16,73
P4.9.4	0,61	2,63	5700	153,5	11,6	16,77
P4.9.5	0,52	2,65	5690	130,6	11,5	14,67
P4.9.6	0,61	2,63	5690			22,90
P4.9.7	0,63	2,63	5370	153,0	11,9	16,05
PH9.1	2,24	2,58	3400	103,5	13,2	10,37
PH9.2	2,19	2,59	3540	104,0	12,7	10,12
PH9.3	2,21	2,59	3440	110,3	12,1	11,24
PH11.1	1,60	2,61	3670	96,6	11,5	10,38
PH11.2	1,62	2,61	3680	100,3	12,7	9,96
PH11.3	1,60	2,61	3810	132,7	13,0	12,45

Quadro 2.6 - Propriedades físicas do granito do Porto - resultados estatísticos.

PROPRIEDADES		ROCHA SÃ (RS)				ROCHA METEORIZADA COMPACTA (RMC)	
	UNIDADES	INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N	VALORES MÍNIMO E MÁXIMO	N
NT	(%)	0,72 - 1,14	0,937	0,112	18	1,59 - 3,94	42
N48	(%)	0,52 - 1,00	0,743	0,134	25	1,48 - 10,77	142
d		2,62 - 2,65	2,634	0,007	25	2,34 - 2,62	142
v	(m / s)	5370 - 6420	5887	272	15	1300 - 5010	108
σ	(MPa)	130,6 - 157,0	147,2	9,8	5	20,2 - 135,2	50
ε	($\times 10^{-3}$)	11,2 - 12,0	11,64	0,29	5	9,9 - 17,1	50
E	(GPa)	14,67 - 22,90	17,33	2,41	7	1,04 - 12,89	50

gneisse de Massiac no Maciço Central em França. De acordo com Christaras (1991), a diminuição acentuada das características de resistência (σ e E) dos granitos traduz a grande sensibilidade destes dois parâmetros ao aparecimento das microfissuras associadas ao início da meteorização. Dobereiner et al. (1993) referem, no estudo do gneisse de Massiac, a existência de grandes reduções súbitas da resistência à compressão uniaxial em amostras saturadas devido ao desenvolvimento da microfissuração entre a rocha sã e/ou ligeiramente meteorizada e a rocha moderadamente meteorizada (W3), constituindo a modificação mais relevante do comportamento geotécnico do gneisse ao longo do perfil de meteorização. A existência de uma rede porosa nas amostras de rocha sã do granito do Porto (Begonha et al., 1994) deverá estar na origem da ausência de decréscimos mais acentuados das características de resistência do granito do Porto com o início da meteorização. As primeiras fissuras associadas ao início do processo de meteorização podem ser consideradas como um complemento às já anteriormente existentes, nomeadamente as microfissuras estruturais e as resultantes da acção dos fenómenos de alteração tardi-a pós-magmática.

Atendendo aos valores das médias na rocha sã e aos valores extremos na amostra de rocha compacta mais meteorizada (P3.14) apresentados no Quadro 2.6, classificou-se cada um dos parâmetros em forte, moderada e fracamente influenciado pela meteorização, de acordo com a classificação de Iliev (1966). Relativamente aos valores médios dos provetes de rocha sã e aos valores extremos obtidos na amostra P3.14, verifica-se que: os valores mínimos de v, σ e E são respectivamente 4,5, 7,3 e 16,7 vezes menores; o valor máximo de N_{48} é 14,5 vezes superior; o valor mínimo de d é 1,1 vezes menor. Confirma-se assim a classificação de Iliev (1966) dos parâmetros N_{48}, v, σ e E (fortemente influenciados pela meteorização) e a de d (moderadamente influenciado pela meteorização), verificando-se, aliás, que o aumento de N_{48} e a diminuição de v com a meteorização no granito do Porto (14,5 e 4,5 vezes, respectivamente) são mais expressivos que os apresentados pelo autor para a meteorização do monzonito do plutão de Vitosha (5 e 3 vezes, respectivamente). Atendendo aos valores de v (1300 m/s $\leq$ v $\leq$ 1880 m/s) e respectivos valores do

coeficiente de meteorização k ($0,78 \geq k \geq 0,68$), os provetes obtidos da amostra mais meteorizada P3.14 classificam-se como muito fortemente meteorizados, de acordo com a classificação sobre o grau de meteorização proposta igualmente por Iliev (1966) e apresentada no Quadro 2.1.

Os valores de v e de d das amostras de rocha sã do granito do Porto (médias de 5887 m/s e de 2,634, respectivamente) enquadram-se nos valores apresentados no Quadro 2.3 (Dearman e Irfan, 1978) relativamente aos granitos sãos (grau I), enquanto que os de σ (média de 147,2 MPa) são por vezes um pouco inferiores ao valor de σ_s indicado (150 MPa), provavelmente devido à existência da rede porosa referida por Begonha et al. (1994). De notar que, para provetes iguais, os valores de σ_s são geralmente um pouco menores que os de σ.

Os resultados dos provetes obtidos das amostras P1 e P2 do interior do Hospital de Santo António mostram que as mesmas já se encontravam meteorizadas, aquando da construção do monumento e que as pedras que constituem a amostra P1 não apresentavam o mesmo grau de meteorização (os provetes H44 a H49, H50 a H55, PH9.1 a PH9.3 e PH11.1 a PH11.3 resultaram de quatro pedras distintas da amostra P1), variando o coeficiente k de Iliev (1966) entre 0,15 e 0,55.

As amostras do exterior da fachada Este do monumento (P5.16, P5.17, P5.145 e P5.146) mostram-se bastante mais deterioradas relativamente às do interior (P1 e P2). Nas pedras que exibem placas, o valor do coeficiente k é igual a 0,73 no provete superficial (H145) e igual a 0,66 no provete mais interior (H146) da amostra P5.145. Relativamente à amostra P5.146, os provetes mais interiores (H148 e H149) apresentam valores de k iguais a 0,27 e 0,35. Nas amostras P5.16 e P5.17, representativas de pedras com desagregação granular, os provetes obtidos nas zonas superficiais (H151) e interiores (H152 e H154) das pedras, apresentam valores de k compreendidos entre 0,39 e 0,41. Por outro lado, os provetes superficiais das amostras P5.145 e P5.146 apresentam acréscimos de N_{48} entre 19 e 33% relativamente aos valores de N_{48} dos provetes mais interiores. Nos provetes superficiais das amostras P5.16 e P5.17 não se registaram variações significativas de N_{48} (- 4 a 0%) relativamente aos provetes mais interiores. As placas estão associadas a valores de N_{48} mais elevados e mais contrastantes entre o interior e o exterior das pedras do que os determinados para a desagregação granular ($4,48\% \leq N_{48} \leq 7,46\%$ nos provetes superficiais das pedras com placas, $3,38\% \leq N_{48} \leq 6,29\%$ nos provetes interiores das pedras com placas e $3,96\% \leq N_{48} \leq 4,29\%$ nos provetes superficiais e interiores das pedras com desagregação granular).

Estes resultados, apesar do número reduzido de pedras a que dizem respeito, apontam para deteriorações mais homogéneas entre a superfície e o interior das pedras que apresentam desagregação granular e deteriorações mais contrastantes entre a superfície e o interior das pedras que exibem placas.

2.4 - CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO GRANITO DO PORTO

No Quadro 2.7 apresentam-se as expressões das correlações calculadas pelo método dos mínimos quadrados que melhor se ajustam aos resultados de cada par de propriedades, os respectivos coeficientes de correlação (r) e o número de pares de resultados (N) utilizados no cálculo de cada correlação. Nas Fig. 2.1 a 2.6 projectaram-se em diagramas cartesianos os valores de seis pares de propriedades físicas que apresentam coeficientes de correlação elevados.

Quadro 2.7 - Expressões das correlações obtidas entre as propriedades físicas do granito do Porto.

CORRELAÇÕES	r	N
$N_{48} = 0{,}001940 + 0{,}8669\ N_T$	+ 0,995	60
$d = 2{,}6635 - 0{,}0293\ N_T$	- 0,980	60
$d = 2{,}6562 - 0{,}0309\ N_{48}$	- 0,994	167
$v = 7087{,}7506 - 1212{,}8638\ N_T$	- 0,972	20
$v = 5110{,}67 - 1631{,}3100 \times \ln N_{48}$	- 0,943	123
$v = 0{,}008569 \times 153{,}8657^{d}$	+ 0,925	123
$\sigma = 184{,}9028 \times 0{,}7952^{N_{48}}$	- 0,965	55
$\sigma = = 4{,}2830 \times 10^{-6} \times d^{17{,}9721}$	+ 0,954	55
$\sigma = - 594{,}7097 + 85{,}8524 \times \ln v$	+ 0,914	55
$E = 23{,}2826 \times 0{,}7262^{N_{48}}$	- 0,976	57
$E = 4{,}5065 \times 10^{-10} \times d^{25{,}2266}$	+ 0,966	57
$E = - 78{,}9227 + 11{,}0114 \times \ln v$	+ 0,938	57
$E = 0{,}0183\ \sigma^{1{,}3646}$	+ 0,991	55
$\varepsilon \times 10^{3} = 10{,}7721 + 0{,}5771\ N_{48}$	+ 0,796	55
$\varepsilon \times 10^{3} = 54{,}8938 - 45{,}0967 \times \ln d$	- 0,785	55
$\varepsilon \times 10^{3} = 40{,}4002 - 3{,}4535 \times \ln v$	- 0,779	57
$\varepsilon \times 10^{3} = 22{,}9961 - 2{,}3094 \times \ln \sigma$	- 0,757	55
$\varepsilon \times 10^{3} = 16{,}4339 - 1{,}7970 \times \ln E$	- 0,812	56

Considerando como boas correlações entre parâmetros físicos as que apresentam módulo do coeficiente de correlação | r | superior a 0,900, verifica-se (Quadro 2.7) que apresentam boas correlações:

- N_T com N_{48}, d e v;
- N_{48} com d, v, σ e E;
- d com v, σ e E;
- v com σ e E;
- σ com E.

Os coeficientes de correlação de ε com os restantes parâmetros físicos são sempre inferiores a 0,900, não podendo consequentemente ser utilizados como parâmetros-índice na estimativa de qualquer dos outros parâmetros.

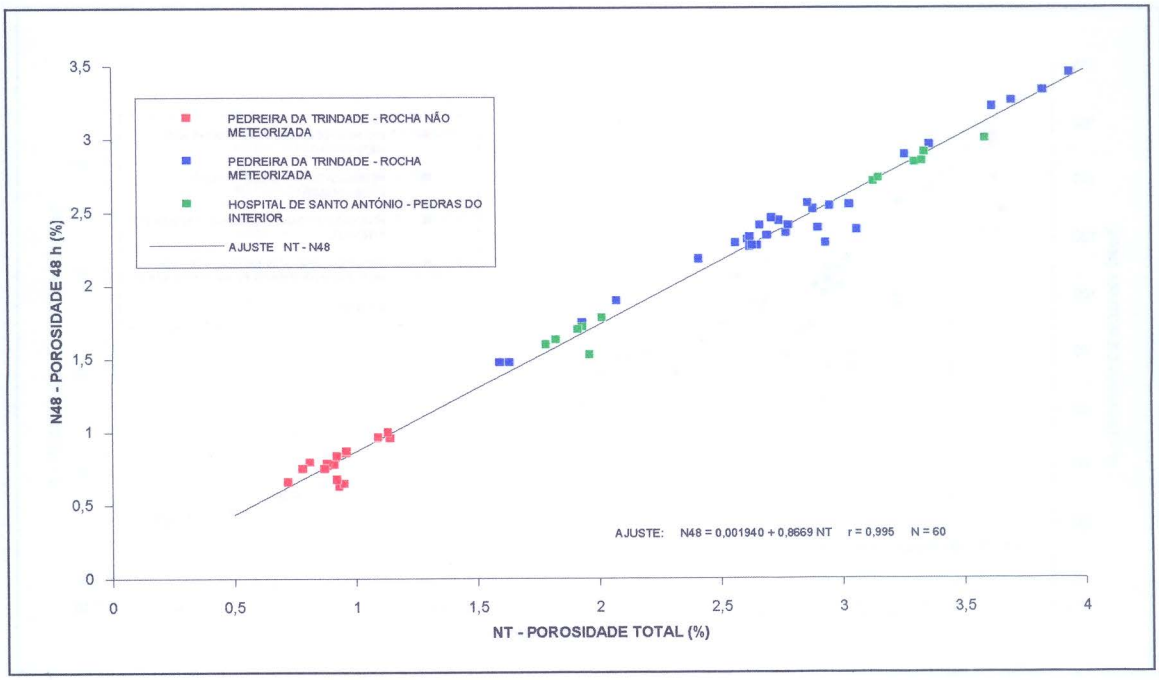

Fig. 2.1 - Correlação entre a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) e a porosidade total sob vazio (N_T) do granito do Porto.

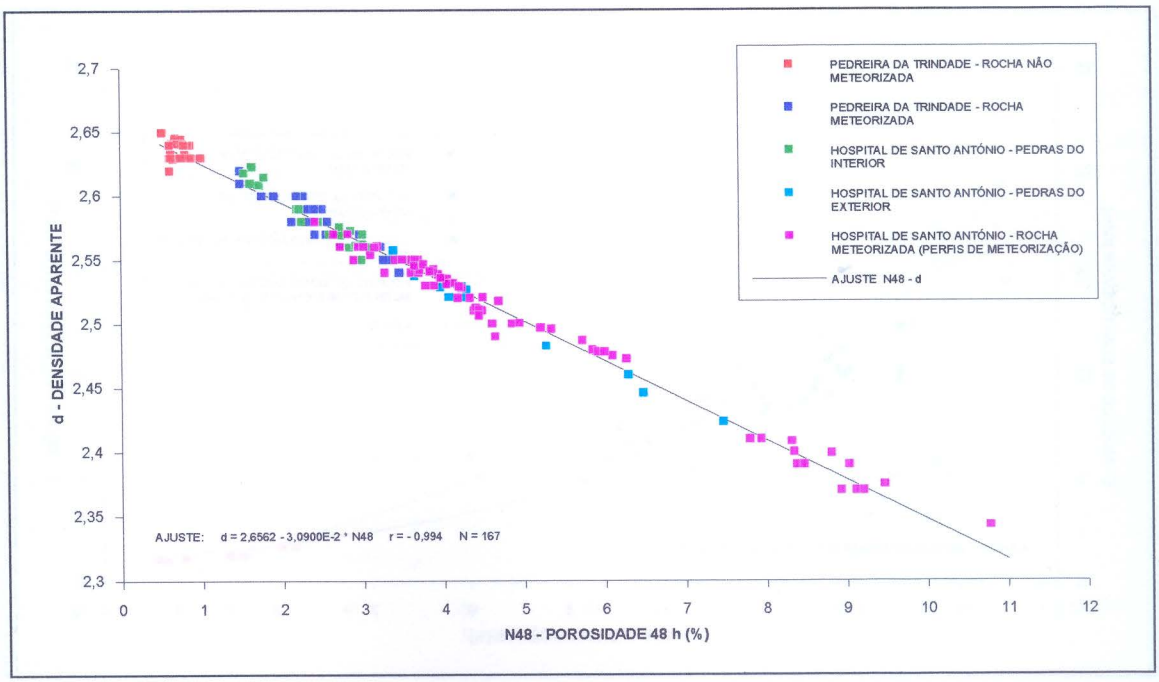

Fig. 2.2 - Correlação entre a densidade aparente em amostras secas (d) e a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) do granito do Porto.

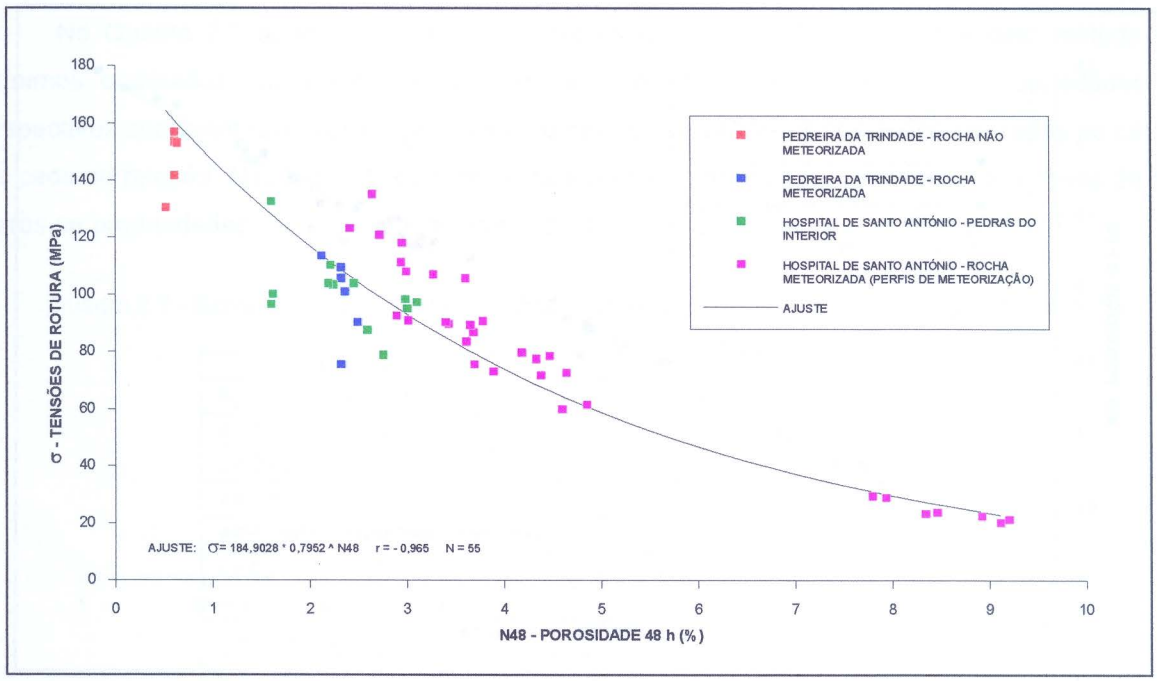

Fig. 2.3 - Correlação entre a resistência à compressão uniaxial em amostras secas (σ) e a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) do granito do Porto.

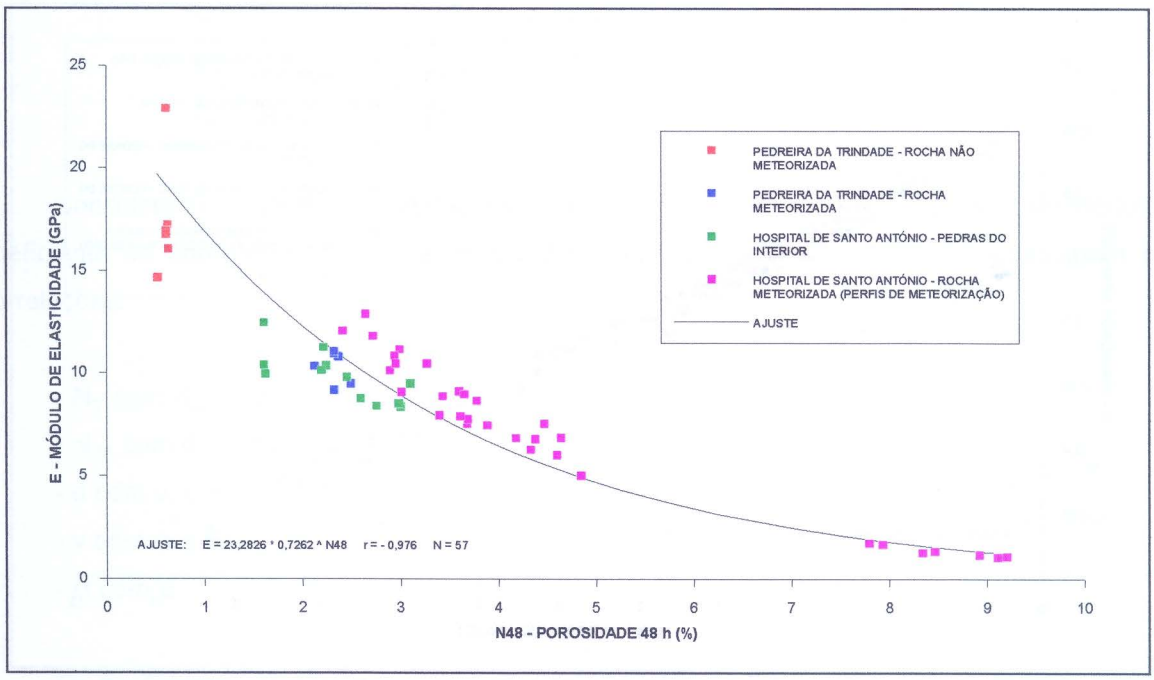

Fig. 2.4 - Correlação entre o módulo de elasticidade tangente no troço rectilíneo do diagrama das tensões / extensões longitudinais (E) e a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) do granito do Porto.

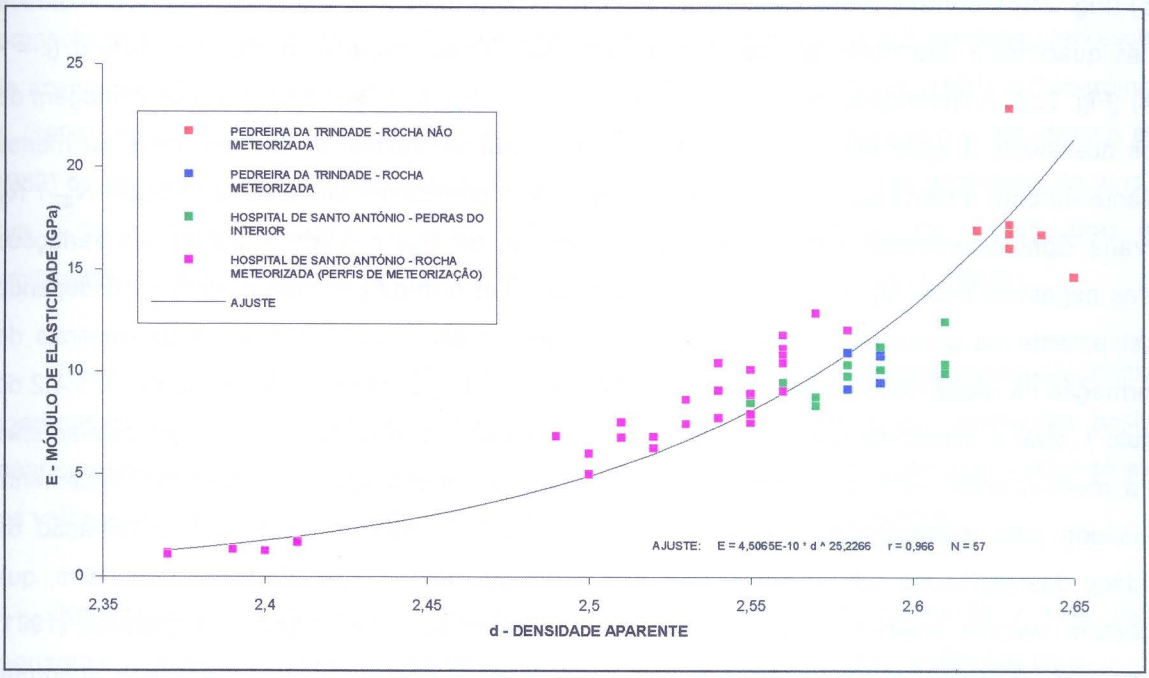

Fig. 2.5 - Correlação entre o módulo de elasticidade tangente no troço rectilíneo do diagrama das tensões / extensões longitudinais (E) e a densidade aparente em amostras secas (d) do granito do Porto.

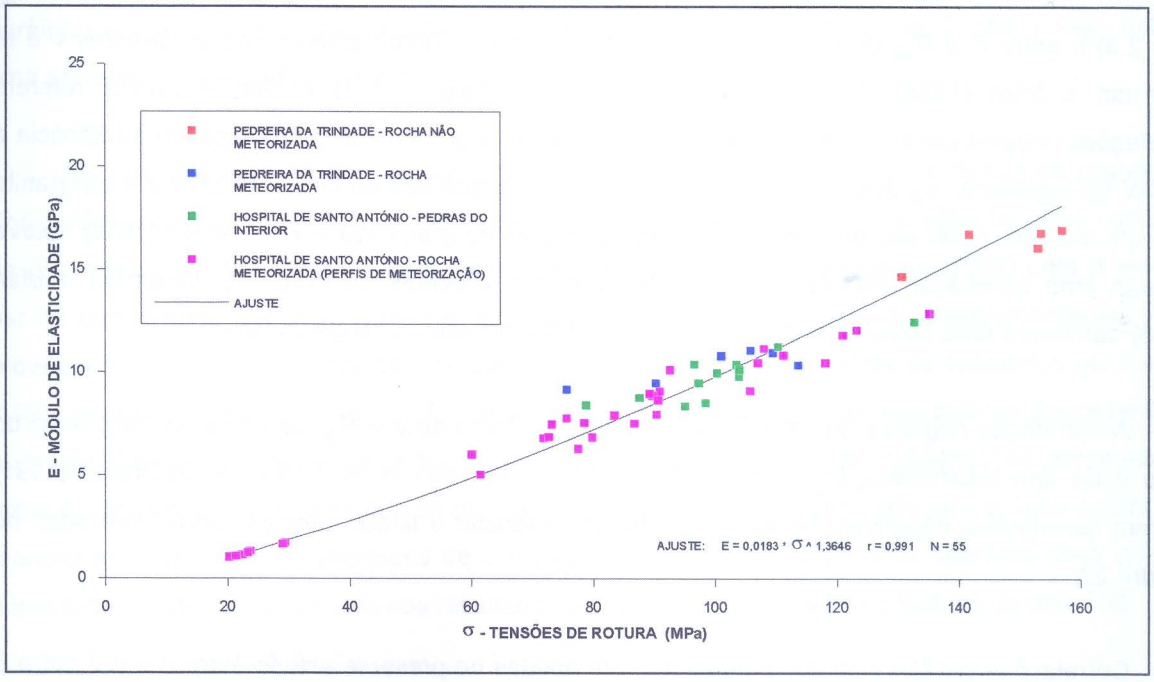

Fig. 2.6 - Correlação entre o módulo de elasticidade tangente no troço rectilíneo do diagrama das tensões / extensões longitudinais (E) e a resistência à compressão uniaxial em amostras secas (σ) do granito do Porto.

A porosidade total (N_T) apresenta uma correlação linear positiva muito forte com N_{48} (r = + 0,995) (Fig. 2.1) e correlações lineares negativas com d (r = - 0,980) e v (r = - 0,972). A porosidade livre às quarenta e oito horas apresenta uma correlação linear negativa muito forte com d (r = - 0,994) (Fig. 2.2). A linearidade existente entre os valores de N_{48} e N_T significa que a percentagem de vazios acessíveis à água em relação à percentagem total de vazios se mantém mais ou menos constante durante o processo de meteorização pelo que o coeficiente de Hirschwald $S_{48} = N_{48} / N_T$ não varia significativamente com a meteorização (média de S_{48} = 0,868 ± 0,058). As variações lineares negativas entre N_T e N_{48} com d mostram que, em termos práticos, o valor de d depende exclusivamente da porosidade, facto que é devido quer à pequena percentagem de minerais de neoformação na rocha meteorizada compacta (2,4% em média), como foi referido no ponto 1.4.2 do Capítulo 1, quer à densidade das partículas sólidas do granito do Porto não variar significativamente com a meteorização, estando portanto de acordo com a classificação de parâmetro fracamente influenciado pela meteorização (Iliev, 1966). Este facto foi confirmado com a determinação da densidade das partículas sólidas das arenas dos perfis de meteorização do granito do Porto, que apresentam valores análogos aos das da rocha sã. Dearman et al. (1987) e Christaras (1991) obtiveram igualmente correlações lineares negativas entre a porosidade e a densidade aparente, respectivamente para o dolerito de Knowesgate Quarry e para alguns granitos do Norte da Grécia, cujas expressões são apresentadas no quadro 2.2.

No granito do Porto, a correlação positiva entre v e d e as correlações negativas entre σ e N_{48} (Fig. 2.3) e entre E e N_{48} (Fig. 2.4) são de tipo exponencial. Relativamente aos parâmetros v e d, Dearman e Irfan (1978), Dearman et al. (1987), Christaras (1991) e Santos (1995) referem correlações lineares positivas respectivamente em relação a granitos de grão grosseiro da Escócia e do SW de Inglaterra, ao dolerito de Knowesgate Quarry, a granitos do Norte da Grécia e ao granito do Porto quando neste são apenas considerados provetes de graus W3 e W4. Santos (1995) obteve contudo uma correlação exponencial ao incluir também provetes de grau W5. Dearman e Irfan (1978) obtiveram uma correlação de tipo potencial para o granito de Hingston Down.

A correlação negativa que melhor se ajusta aos valores de v e N_{48} de amostras de granito do Porto é de tipo logarítmico. Dearman e Irfan (1978), Dearman et al. (1987) e Christaras (1991) referem correlações negativas de tipo exponencial, potencial e linear para as rochas indicadas no Quadro 2.2.

Correlações positivas de tipo potencial foram obtidas no presente estudo entre σ e d e entre E e d (Fig. 2.5) em provetes de granito do Porto. Santos (1995) obteve para amostras de granito do Porto correlações positivas, mas exponenciais.

Nos diagramas cartesianos v / N_{48}, v / d, σ / N_{48}, σ / d, E / N_{48} e E / d, para iguais variações de N_{48} e de d, as maiores variações de v, σ e E verificam-se para a rocha sã e para a rocha compacta menos meteorizada (Fig. 2.3, 2.4, 2.5) sem que, no entanto, σ e E mostrem decréscimos tão acentuados como os apontados para as rochas estudadas por Christaras (1991) e Dobereiner et al. (1993). Não se registaram quebras de σ e E para valores de porosidade que Baudracco et al. (1982) designou por porosidades críticas. Todavia, há de facto uma maior sensibilidade de v, σ e E com o início da meteorização que se pode associar ao aparecimento de microfissuras mais ramificadas e sinuosas, típicas da meteorização e descritas por Bisdom (1967a, 1967b).

A resistência à compressão uniaxial em amostras secas (σ) e E correlacionam-se positiva e logaritmicamente com v. Dearman e Irfan (1978) e Santos (1995) obtiveram correlações positivas lineares respectivamente entre E e v e entre σ e v, enquanto que a correlação que melhor se ajusta aos valores de σ e v, obtida por Christaras (1991), é positiva de tipo exponencial.

No granito do Porto, σ e E revelam maior sensibilidade com valores de v mais baixos, enquanto que aos valores mais elevados de σ e E correspondem as maiores variações de v.

A correlação entre E e σ que melhor se ajusta é de tipo potencial (Fig. 2.6) e apresenta um coeficiente de correlação muito elevado (r = + 0,991), existindo consequentemente uma estreita interdependência entre estes dois parâmetros, podendo qualquer um deles ser utilizado como parâmetro-índice do outro. Ainda em relação a amostras de granito do Porto, Santos (1995) obteve uma correlação linear positiva entre E e σ.

No que concerne às correlações obtidas entre os diversos parâmetros físicos do granito do Porto, não existe uma coincidência no tipo de correlação obtido no presente trabalho entre cada par de parâmetros e o tipo de correlação obtido no estudo efectuado por Santos (1995) para o mesmo par de parâmetros. Tal facto pode ser explicado não só pelo número significativamente maior de provetes ensaiados neste trabalho, comparativamente ao número de provetes ensaiados por Santos (1995) (treze a dezoito provetes conforme os ensaios físicos efectuados), que apenas dizem respeito a um perfil de meteorização, mas também à maior gama de graus de meteorização abrangida no presente estudo. O número exíguo de provetes é implicitamente reconhecido pela própria autora que menciona ter obtido tipos diferentes de correlações entre o peso específico aparente seco (γ) e v, antes e depois de ter adicionado aos resultados dos provetes de grau W3 e W4, os de grau W5.

2.5 - CONCLUSÕES

O estudo de vários parâmetros físicos, nomeadamente da porosidade total sob vazio (N_T), da porosidade livre ao fim de quarenta e oito horas (N_{48}), da resistência à compressão uniaxial em amostras secas (σ), da extensão longitudinal na rotura (ε), do módulo de elasticidade tangente (E) no troço rectilíneo do diagrama das tensões extensões, da densidade aparente em amostras secas (d) e da velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas (v), em amostras de granito do Porto com diferentes graus de meteorização (W1 a W3) permitiram pôr em destaque algumas conclusões.

Os valores de N_T, N_{48}, d, v, σ e E são sensíveis às variações do grau de meteorização do granito do Porto, podendo ser utilizados como índices da evolução do seu processo de meteorização.

Os valores das propriedades físicas das amostras do interior do Hospital de Santo António mostram que as pedras utilizadas na construção do monumento já possuíam diferentes graus de meteorização herdados da pedreira. A sua exposição ao ambiente urbano promoveu e acelerou a sua deterioração, de que resultou uma diminuição das propriedades de resistência e da densidade aparente e um aumento da porosidade;

O resultados de N_{48}, v e do coeficiente de meteorização k de Iliev (1966) parecem indicar que as pedras com desagregação granular apresentam deteriorações mais homogéneas entre a superfície e o interior, exibindo, as pedras com placas, deteriorações mais contrastantes.

A porosidade livre às quarenta e oito horas constitui o parâmetro-índice mais indicado na estimativa dos parâmetros, dada a sua grande sensibilidade à meteorização (os seus valores aumentam cerca de 14,5 vezes da rocha sã à rocha compacta mais alterada), correlacionando-se bem com o maior número de parâmetros (N_T, d, v, σ e E). Acresce que a sua determinação é fácil e rápida, não sendo destructiva nem necessitando da utilização de provetes de forma regular obtidos por amostragem ou corte.

A velocidade de propagação dos ultra-sons e a densidade aparente são também indicadas na previsão dos resultados de outros ensaios e na estimativa do grau de meteorização das amostras de granito do Porto, visto que se determinam a partir de ensaios rápidos e não destructivos, correlacionando-se uma com a outra, ambas com N_T, N_{48}, σ e E. A velocidade de propagação dos ultra-sons e a densidade aparente deverão ser utilizadas como parâmetros-índice na confirmação das estimativas calculadas a partir dos resultados da porosidade livre às quarenta e oito horas, assegurando uma maior fiabilidade desses resultados.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA DETERIORAÇÃO DO GRANITO DO PORTO EM MONUMENTOS E EDIFÍCIOS

3.1 – INTRODUÇÃO

O número de trabalhos sobre a deterioração de monumentos construídos com granitos é muito reduzido, quando comparado com o número de trabalhos publicados sobre monumentos erguidos com rochas calcárias, mármores ou arenitos.

Em Portugal, de entre os trabalhos de limpeza, conservação e recuperação de monumentos graníticos, levados a efeito, sobretudo no Norte do País, podem enumerar-se os de Delgado Rodrigues (1978, 1991), LNEC (1987, 1990b, 1990c, 1991a, 1991b), Castro et al. (1988), Delgado Rodrigues e Castro (1989), Delgado Rodrigues et al. (1994), Cravo (1995) e Freitas et al. (1997). Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1989), Casal Porto et al. (1991) e Casal Porto et al. (1992) estudaram as deteriorações de monumentos graníticos da Galiza, enquanto que Nord e Tronner (1990, 1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) se debruçaram sobre algumas das patologias que afectam as pedras graníticas de alguns monumentos da Suécia.

Sobre as patologias exibidas pelas pedras de monumentos portugueses construídos com outros tipos de rochas ou materiais que não o granito, refiram-se os trabalhos de Gomes (1961), Castro (1974, 1977, 1979a, 1979b, 1981, 1983, 1988), LNEC (1985, 1989, 1990a), Delgado Rodrigues e Gil Saraiva (1985), Castro et al. (1985), Castro e Cravo (1987), Aires-Barros e Alves (1988), Castro e Delgado Rodrigues (1989), Sampaio (1990), Aires-Barros et al. (1990), Aires-Barros (1991a, 1991b, 1994), Henriques (1991), Aires-Barros et al. (1991), Roekens et al. (1991), Delgado Rodrigues e Prudêncio (1992), Aires-Barros e Basto (1993), Aires-Barros et al. (1995), Aires-Barros e Maurício (1995a), Rattazzi et al. (1996) e Malhoa et al. (1996).

Nos últimos anos, como resultado de investigações desenvolvidas no âmbito de alguns projectos financiados pela União Europeia (Projectos STEP-CT900101, CT900110 e CT900107), foi publicado um maior número de trabalhos sobre monumentos graníticos europeus, designadamente por Cooper (1989, 1993, 1994), Cooper et al. (1991), Johnson et al. (1991), Haneef et al. (1991), Cooper et al. (1993), Sequeira Braga et al. (1993), Delgado Rodrigues (1993a, 1993b, 1993c, 1996), Smith et al. (1993), Alves et al. (1993), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994, 1996a, 1996b), Pinto (1993), O' Brien et al. (1993), Schiavon (1993, 1996), Vicente et al. (1993), Alves e Sequeira Braga (1993, 1994, 1995, 1996), Begonha et al. (1994), Pérez-Ortiz et al. (1994), Silva Hermo et al. (1994), Rivas Brea et al. (1994), Warke e Smith (1994), Schiavon et al. (1994, 1996), Duffy e Perry (1994), Bernabé et al. (1995), Begonha et al. (1995, 1996), Fort et al. (1995), Alves et al. (1996), Vicente (1996), Sequeira Braga et al. (1996), Robert et al. (1996), Bernabé et al. (1996), Delgado Rodrigues et al. (1996), Young et al. (1996), Pavía Santamaría et al. (1996), Rosa (1996), Silva Hermo et al. (1996a), Silva Hermo et al. (1996b) e Jones et al. (1996).

A utilização do granito do Porto como material de construção data provavelmente, segundo Real et al. (1985-86), do século II a.C. Em escavações arqueológicas realizadas no morro da Sé, encontraram, no mesmo local, uma sucessão de construções. Sobre uma cabana de madeira acharam, a cotas diferentes, três casas construídas com pedras de granito do Porto. A mais antiga, redonda e constituída por pedra muito miúda, é pré-romana, provavelmente do século II a.C. Sobre esta casa foi construída uma outra, redonda com átrio ou alpendre de planta na forma das patas de caranguejo, constituída por pedras de porte mediano, coeva dos primeiros contactos com a civilização romana da segunda metade do século I a.C. ou mesmo da centúria anterior. A terceira casa, mais recente, é rectangular de cantos redondos, constituída por grandes blocos irregulares de pedra ajustados por outros de menor porte. É lajeada no seu interior, sendo contemporânea do século I d.C., coincidindo com um período de intensa romanização. Parte desta casa foi demolida no século III d.C. para a construção da primeira cerca defensiva, anterior ao período de dominação suévica. A construção desta cerca está relacionada com a crise do século III, resultante da movimentação de povos bárbaros no interior das fronteiras do Império Romano, que levou à fortificação das cidades, tendo-se erguido apressadamente cercas amuralhadas com reaproveitamento de materiais e o sacrifício de edifícios pré-existentes.

Desde então e até meados do século XX, o granito do Porto foi utilizado intensivamente na construção de edifícios e monumentos. Nos séculos XVIII e XIX estavam em plena actividade grande número de pedreiras no denominado Monte Pedral que corresponde actualmente à área delimitada pelas Ruas da Constituição, do Almirante Leote do Rego, de S. Dinis e de Serpa Pinto. Essas pedreiras forneceram as pedras utilizadas nas construções de setecentos e oitocentos, correspondendo a um período de grande desenvolvimento urbanístico da cidade.

Devido a factores diversos, as pedras dos edifícios e monumentos da cidade exibem hoje um aspecto cinzento ou castanho escuro, por vezes enegrecido, e sofrem de diversas patologias que põem em perigo a sobrevivência de pormenores escultóricos, interferindo no carácter estético dos monumentos e da própria cidade. O centro do Porto exibe actualmente tons escuros, apesar de a pedra com que foi construído ser de cor cinzenta clara.

Numa época em que se concretizam numerosos projectos de limpeza e restauro de muitos monumentos e edifícios de interesse histórico da cidade, frequentemente sem estudos prévios sobre as origens das patologias ou mesmo de estudos de optimização de um método de limpeza eficaz e simultaneamente pouco agressivo para a pedra, é indispensável fazer o diagnóstico das patologias que afectam o granito do Porto.

No presente capítulo são estudadas as patologias que afectam as pedras de monumentos e edifícios construídos com granito do Porto, designadamente do Hospital de Santo António, Igreja do

Carmo, Torre dos Clérigos e de uma casa dos finais do século XIX, localizada na Rua de S. Roque da Lameira. É feita a descrição das patologias e apresentados os resultados da sua caracterização mineralógica. Os estudos realizados na Igreja do Carmo (ponto 3.3), na Torre dos Clérigos (ponto 3.4) e na casa situada na Rua de S. Roque da Lameira número 2155 (ponto 3.5) sobre as deteriorações da pedra tiveram um carácter mais restrito que o efectuado no Hospital de Santo António, tendo como objectivo a comparação e confirmação dos resultados obtidos no hospital e uma maior representatividade a nível de monumentos e edifícios construídos com este tipo de rocha.

3.2 - HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO

3.2.1 - Introdução

Na segunda metade do século XVIII, o Hospital de D. Lopo de Almeida na Rua das Flores, propriedade da Misericórdia do Porto, já não respondia às necessidades de uma cidade em pleno desenvolvimento como era o Porto. A partir de 1766-67 é decidida a construção de um novo hospital monumental de grandes proporções, num terreno denominado Casal do Robalo, bem abastecido de água, localizado extramuros entre o Campo da Cordoaria e o dos Quarteis, actual Rua de D. Manuel II (Arquivo Histórico da Santa Casa da Misericórdia do Porto - A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 7, folhas 280 e 289; Magalhães Basto, 1931; Santa Casa da Misericórdia do Porto, 1934; Xavier Coutinho, 1965a).

Denominado de Santo António, o novo hospital foi projectado no estilo neopalladiano pelo arquitecto inglês John Carr (1727 - 1807), natural de Yorkshire, constituindo um marco importante da Arquitectura do Porto, até então dominada pelas tendências arquitectónicas de Itália, França e Espanha e, designadamente pelo barroco de Nasoni e seus seguidores.

É pouco provável, segundo Taylor (1960), que a escolha de um inglês tenha sido devida a uma qualquer falta de confiança nas qualidades técnicas dos arquitectos locais. A verdadeira razão terá sido, por certo, a evolução da moda, pois nos meados da década de sessenta, o gosto na Península começa a voltar-se contra o barroco, associado à nítida predominância e influência da Igreja, enquanto que o neoclassicismo tem o favor dos partidários do secularismo e do iluminismo, de entre os quais se distinguia D. João de Almada e Melo, Governador do Porto, Secretário da Comissão de Obras Públicas da cidade e membro da família do anti-clerical Marquês de Pombal.

O estilo neopalladiano de onde, em última análise, nasceu todo o espírito neoclássico, tem origem em Inglaterra nos primeiros anos de setecentos. A construção do hospital neste estilo reflecte a influência crescente da colónia inglesa radicada na cidade e, sobretudo a do cônsul inglês John

Whitehead (1726-1802), matemático, economista, astrónomo, arquitecto e planeador de cidades, a quem é atribuído o projecto da Casa da Feitoria do Porto de estilo neopalladiano e cuja construção se iniciou em 1785.

Ferreira Alves (1988) refere que o neopalladianismo que apareceu no Porto através da construção do Hospital de Santo António é a expressão da crescente importância da colónia inglesa, que impôs o seu estilo de vida, reflectindo-se sob diversas formas na sociedade portuense da segunda metade do século XVIII. Na escolha do arquitecto projectista não teriam sido estranhos John Whitehead cônsul da Inglaterra no Porto de 1756 a 1802 e o reverendo Henry Wood, capelão da comunidade "Nação Britânica" no Porto de 1757 a 1768, a quem D. António de Lencastre, na altura Presidente da Mesa da Misericórdia do Porto, mandava instruções para serem transmitidas a John Carr. John Whitehead conhecia John Carr desde a infância e era amigo de D. João de Almada e Melo, que acumulou aos cargos anteriormente referidos, o de Presidente da Mesa da Misericórdia do Porto após o pedido de demissão de D. António de Lencastre em 1772.

O projecto de John Carr custou à Misericórdia do Porto quinhentas libras, soma considerada avultada para qualquer projecto de um arquitecto português da época. O projecto consta de onze plantas e seis desenhos de pormenores relativos às ombreiras das portas e janelas das fachadas exteriores e interiores do hospital, à cornija do rústico de toda a obra, aos balaústres e respectivas molduras e às bases e capitéis das colunas dos pórticos. As onze plantas representam os seguintes cortes e alçados:

- duas plantas baixas, uma à cota do terreno e a outra ao nível do segundo andar;
- quatro plantas baixas que mostram os planos do terceiro andar;
- quatro plantas com os alçados exteriores e interiores do edifício;
- uma planta com a elevação da igreja que seria edificada no centro do pátio.

O projecto de John Carr dispõe as alas do hospital de forma a criarem um rectângulo que mede exteriormente 560 pés e 3 polegadas nos lados do nascente e do poente e 566 pés nos lados do Norte e do Sul (Fig. 3.1). Os originais de Carr perderam-se, conhecendo-se o projecto inicial mediante as cópias executadas por Manuel dos Santos Barbosa, também conhecido por Manuel dos Santos e por Joaquim da Costa Lima (Termo da rezolução tomada sobre a reforma das Plantas do novo Hospital e suas obras de 28 de Janeiro de 1793 - A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folha 41v).

Taylor (1960) e Ferreira Alves (1988) descrevem os alçados concebidos pelo arquitecto. As alas do nascente e do poente, tanto no interior como no exterior, são iguais; as alas do Norte e do Sul, diferentes das do nascente e do poente, são uniformes entre si. No centro do pátio uma igreja

completa o conjunto. As alas apresentam dois ou três pisos, sendo o inferior nos quatro lados do edifício em "rústico". A fachada principal, virada a nascente, e a sua correspondente a poente, são constituídas por cinco corpos, quatro dos quais simétricos ao corpo central. No corpo central com três andares, encontram-se os elementos mais característicos: o pórtico hexastilo com frontão, as duas pseudo torres que o limitam com janelas venezianas e o mezanino; os dois corpos intermédios com dois andares, um pouco mais recuados, apresentam no centro dois pequenos frontões; os corpos das extremidades Norte e Sul do frontispício mantêm os dois andares excepto na parte central, onde num pórtico tetrastilo aparece um mezanino que constitui o terceiro piso. Um ático balaustrado, fogaréus, urnas e algumas estátuas formam com os frontões, o remate superior das fachadas exteriores do nascente e do poente. Os alçados das alas do Norte e do Sul são formados por três corpos, um central e dois laterais (Fig. 3.2). A estrutura destas duas alas respeita o esquema do corpo central e dos dois corpos intermédios das fachadas do nascente e do poente. Os alçados interiores como os exteriores são correspondentes: o do nascente igual ao do poente e o do Norte igual ao do Sul. Constituídos cada um deles por três corpos, têm no primeiro piso uma arcada regular para abrigar as salas da inclemência do Sol. As quatro fachadas viradas para o pátio têm a mesma estrutura monumental que caracteriza as fachadas exteriores, incluindo quatro pórticos hexastilos idênticos aos das fachadas exteriores (Fig. 3.3 e 3.4).

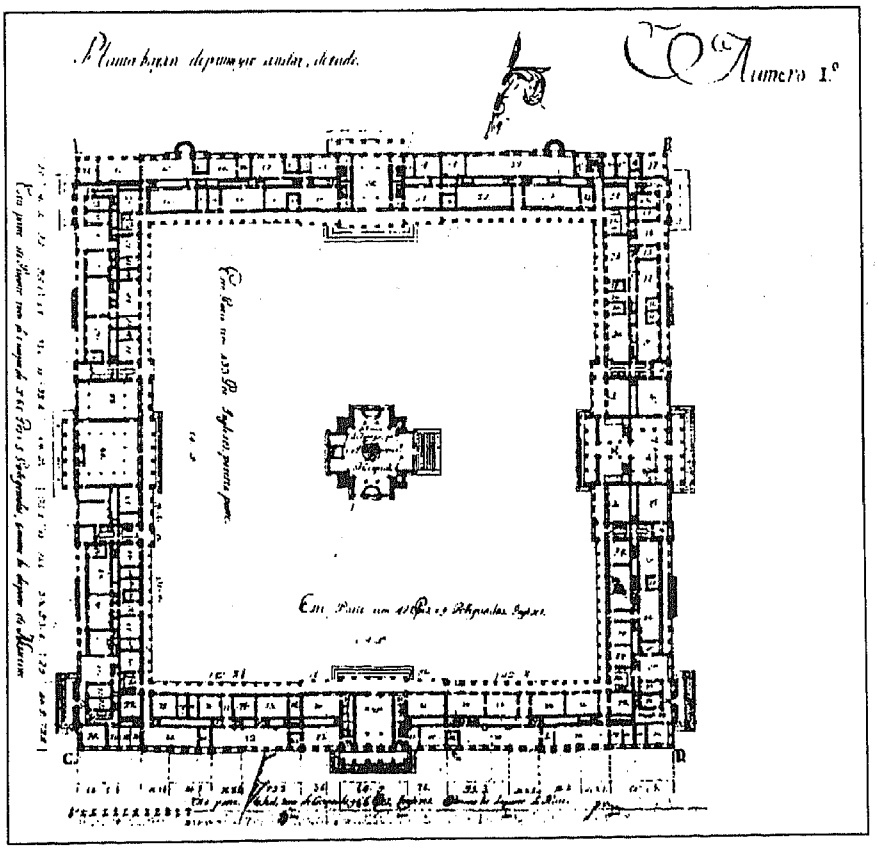

Fig. 3.1 - Planta do rés do chão do Hospital de Santo António (Cópia feita por Manuel Santos Barbosa em 1777).

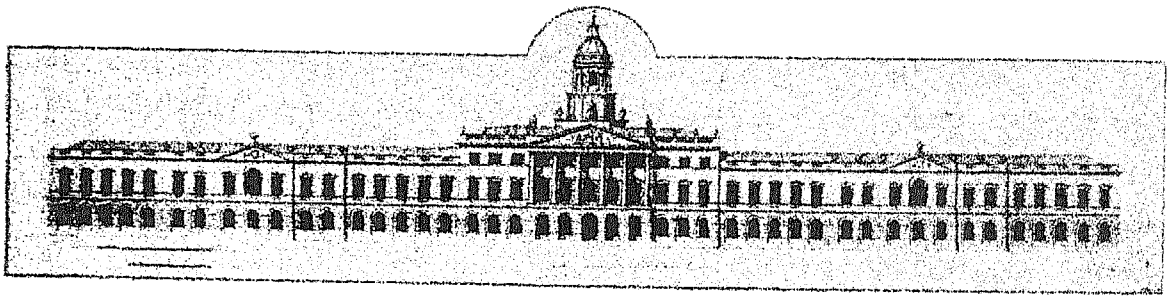

Fig. 3.2 - Alçado Exterior Norte e Sul (John Carr, 1769).

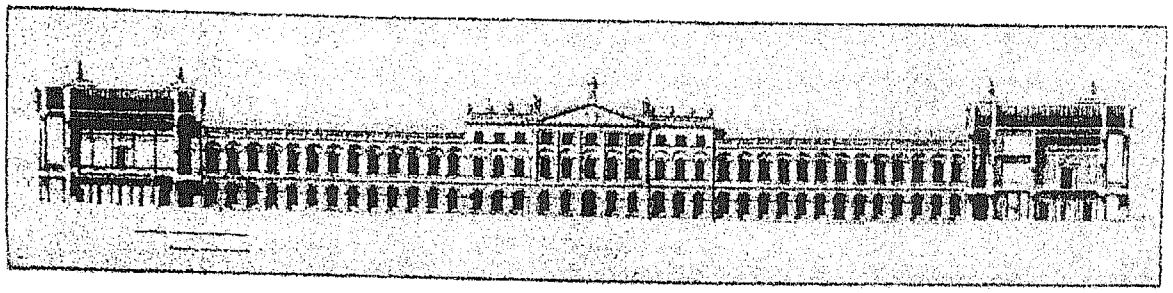

Fig. 3.3 - Alçado Interior Norte e Sul (John Carr, 1769).

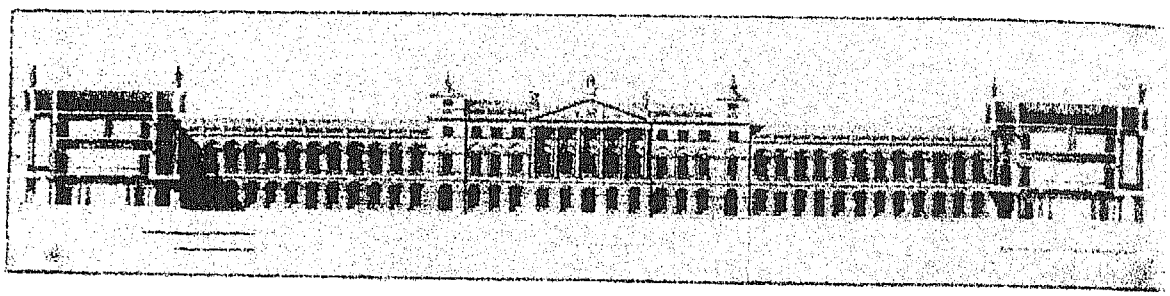

Fig. 3.4 - Alçado Interior Nascente e Poente (John Carr, 1769).

A igreja, que nunca viria a ser edificada, é de planta em cruz grega com uma única escadaria. Exteriormente, destacam-se na parte inferior quatro pórticos tetrastilos com frontões arrematados por estátuas e, na parte superior, uma cúpula com lanterna com decoração mais eleborada. Para Taylor (1960), no desenho exterior da igreja existe uma desproporção entre a parte mais baixa e a cúpula com a sua elaborada lanterna, considerando que "a parte cimeira é desproporcionalmente grande, esmagando o restante, que parece mesquinho e sem vida" (Fig. 3.5). A monumentalidade do projecto de Carr é referida por Magalhães Basto (1931) e corroborada numa brochura da Santa Casa da Misericórdia do Porto (1934) e por Xavier Coutinho (1965a), onde são enumeradas as cento e cinquenta e nove salas e salões, as cento e quarenta e duas enfermarias gerais, as noventa e sete

enfermarias particulares, as vinte mil seiscentas e nove portas e janelas, as cinquenta e seis escadas de dois lanços com três mil degraus, os cinco mil quinhentos e oitenta e seis balaústres nas varandas e as cem pirâmides.

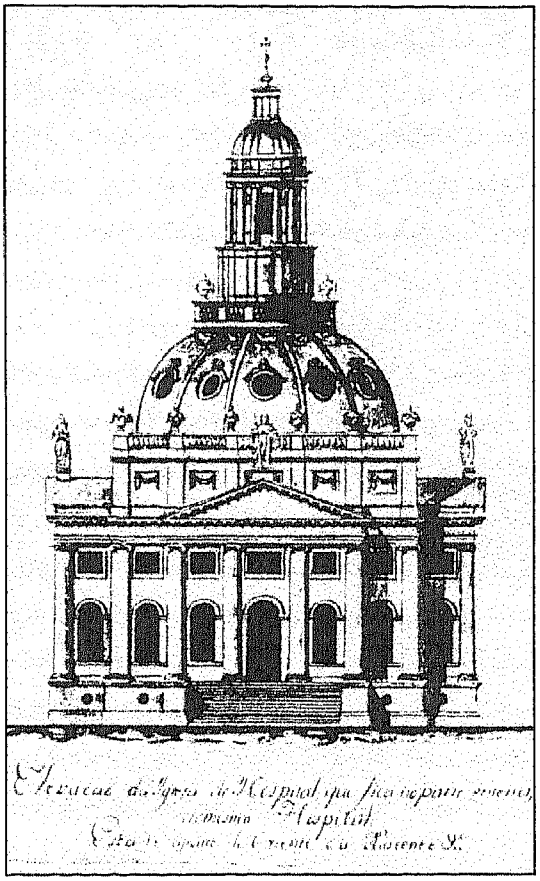

Fig. 3.5 - Alçado nascente da Igreja do Hospital de Santo António (Cópia feita por Manuel dos Santos Barbosa em 1777).

O lançamento da primeira pedra é feito em cerimónia solene realizada no dia 15 de Julho de 1770. A primeira fase da obra do Hospital de Santo António inicia-se em 1769 e termina em 1780 devido à falta de fundos. A necessidade de nivelar o terreno onde viria a ser construído o hospital é referida em Maio de 1770, quando o provedor pede ao Senado da Câmara os entulhos das obras da cidade e os que o rio deixa pelas inundações, pedido que é atendido. No contrato celebrado entre a Misericórdia e os mestres pedreiros José Francisco e Caetano Pereira é estipulado que "...não poderám rebaixar o terreno ainda com o pretexto de quebrar pedra para a mesma obra; por que a que for necessaria a cortarám na pedreira da parte dos Quartéis no mesmo nível em que se acha; e tambem nas pedreiras da agra de fora, pois não hé conveniente, que se tire pedra alguma nos sitios aonde de necessidade se há de entulhar e o mesmo se praticará aresp.^{to} do saibro e no cazo que o tirem, fazendo covas, as entulharão." (A.H.S.C.M.P., Secção H, Banco 8, Livro Nº. 21, folha 86; A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 7, folha 313).

A construção começa no extremo Sul da fachada virada a nascente. Em 1774 o mestre pedreiro Manuel João da Silva trabalha já nas quatro colunas do pórtico tetrastilo do lado Sul do frontispício, ficando concluídas em 6 de Abril de 1775, altura em que são medidas (A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 1, Livro Nº. 1, folhas 38 a 41).

Em 1780 as obras são interrompidas por falta de fundos o que leva a Misericórdia do Porto a pedir em 1790 à rainha D. Maria I a concessão de uma lotaria com o objectivo de recolher os fundos necessários para o prosseguimento da construção do novo hospital.

A segunda fase da construção do Hospital de Santo António tem início em 1791. A partir de 14 de Março de 1793 passam a trabalhar dois grupos de pedreiros e trabalhadores, um chefiado pelo mestre Manuel dos Santos e outro, menor, pelo mestre pedreiro Veríssimo da Costa, que "Será prezente á chegada dos carros das pedras, saibro, cal, madeira, para de tudo tomar conta, e escrever em livro, ou em caderno rubricado, e no mesmo instante, que for medida a pedra, lhe fará pór marca, para se não confundir com a que acrescer. Isto he no cazo, que hajão de se comprar alguas pedras no monte." e que "...por se achar com menor numero de officiaes, vizitará as pedreiras da Santa Caza informando-se se os que nellas trabalhão procedem com zelo, e deligencia, e apontará os que forem negligentes,..." (A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folhas 45v e 46). Uma outra referência às pedreiras aparece na "Cópia dos pareceres de Jose Francisco de Paiva respectivos á obra do Hospital Novo, e offerecidos á Meza em 20 de Fevereiro de 1795" onde se diz: "Lembrando me o q.^{e} em Meza se propôs p.^{a} o adiantam.^{to} da obra p.^{a} com mais brevid.^{e} se adiantar explicarei o modo da sua construção. Em pri.^{ro} lugar devem concorrer em dar provid.^{as} ás pedreiras todas da Caza em lhe admitir mais artifices e pôr 5 assentos com seus aparelhos m.^{res} da parte do sul na maior profundid.^{e} p.^{a} levar assima todas as paredes centraes e as arcadas das abobedas toscas em te chegarem á altura do lageado da superficie, e na parte do norte na frente do nacente outros 5 assentos da mesma forma, e nas partes que já se achão acabadas, hirem continuando com as paredes centraes, e p.^{a} se continuar com as armaçoens no lugar das arcadas centraes devem escorar com pez direitos de pedra toscos, ou com escoras de madeira querendo p.^{a} em poucos annos recolherem os Enfermos..." (A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folha 90v).

Em 19 de Agosto de 1799 são pela primeira vez recebidos os primeiros doentes conforme consta no documento seguinte: "Determinou-se o dia 19 do corrente mez para o transporte, no qual pelas duas horas da tarde estiverão promptos carros de campanha, que vierão do quartel do ouro, e nelles se forão acomodando as enfermas pela caridade dos Irmãos, não só de Meza, mas daquelles, que para esse fim forão convidados: findou-se esta acção pelas cinco horas da tarde, antes do que tinha chegado o Illmo, e Exmo Provedor, que ainda teve ocazião de exercitar a sua innata piedade para com as mesmas enfermas, que conduzidas nos dictos carros, e cadeirinhas, forão por ordem

esperar na calçada dos Clerigos, para onde se dirigiu o dicto Exmo Provedor, Irmãos de Meza, convidados e innumeravel Povo, que marchava diante, e pelos lados: chegando ao novo Hospital se principiou a extracção das enfermas, conduzindo-se ás enfermarias..." (A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folhas 103v e 104).

As pedras, algumas de dimensões colossais, são trasportadas desde as pedreiras do Monte Pedral em carretas com vários eixos, puxadas por várias juntas de bois, pela Rua de Cedofeita. Em dada altura, estando esta impedida entre a Travessa do mesmo nome e o Largo da Ferraria (Actual Praça de Carlos Alberto), houve necessidade de desviar o transporte das pedras pela travessa, pelo que se procedeu à demolição da esquina da travessa com a rua (Santa Casa da Misericórdia, 1970).

Os trabalhos continuam normalmente durante os primeiros anos do século XIX, mas em 1807 as tropas de Junot invadem Portugal e, no ano seguinte, são pilhados todos os valores da Misericórdia. A construção só se reinicia em 1824, mas entre 1832 e 1837 verifica-se outra interrupção devida à Guerra Civil entre Liberais e Absolutistas. Em 1837 recomeçam as obras, mas seis anos mais tarde são de novo interrompidas devido a divergências entre a Misericórdia e o Governo de Lisboa.

Os pórticos tetrastilos da fachada do nascente são encimados por duas estátuas de granito de grandes dimensões, representando Hipócrates e Galeno respectivamente nos lados Sul e Norte do frontispício (Santa Casa da Misericórdia do Porto, 1900; Xavier Coutinho, 1965a). A estátua de Galeno, mais recente que a de Hipócrates, é da autoria do escultor Couceiro que executou um modelo em gesso com cerca de 90 centímetros de altura, aprovado pela Mesa da Santa Casa na reunião de 6 de Outubro de 1870 (A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 21, folha 29). A estátua em pedra de Galeno tem 3,74 metros de altura, tendo sido executada por António Almeida e Costa em 1871 (Xavier Coutinho, 1965a), após a abertura e apreciação de quatro prospostas em sessão da Mesa de 12 de Janeiro de 1871 (A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 21, folha 47), e costeada pelo Irmão Comendador Manoel Francisco Duarte Cidade "que levado dos impulsos da sua alma generosa, quiz que coubesse a gloria da conclusão de obra tão monumental, rematando a sua obra immortal com a estatua de Galeno, que offereceu á Santa Casa e que no dia 9 de Junho fez elevar ao subido pedestal, com publico e geral contentamento, no meio de vivas demonstrações de alegria d' um immenso concurso de espectadores" (A.H.S.C.M.P., Relatório dos Trabalhos da Mesa Administradora da Santa Casa da Misericordia do Porto, durante o anno economico de 1870-1871, pp. 35-36).

Taylor (1960) refere que de aí em diante não houve nenhuma outra tentativa para terminar o hospital de acordo com o plano original. Em vez disso, os lados do Norte e do Sul são simplesmente fechados a pouco menos de metade do seu comprimento original, projectando-se agora como asas

perpendicularmente à fachada principal do nascente. O lado dirigido a Norte é o último a completar-se, enquanto que o frontão do pórtico principal e as pequenas torrinhas com tectos piramidais da ala do nascente são adicionadas em anos recentes.

Ferreira Alves (1988) considera que o projecto que John Carr traçou para o novo hospital que a Santa Casa da Misericórdia do Porto pretendia edificar era irrealizável. Refere que o coronel Diogo Ferrier, ao observar as plantas do novo hospital, o achou demasiado vasto para uma cidade como o Porto, sendo mais apropriado para cidades como Lisboa ou Londres. Para James Canavah Murphy a escolha do local constituiu o primeiro erro económico dada a irregularidade do terreno, visto ser atravessado pelo vale do denominado rio Frio. Em certos pontos os alicerces têm de ser escavados até aos 22 metros de profundidade e as paredes chegam a atingir 11 metros de espessura. D. José Cornide vê o hospital entre finais de 1800 e princípios de 1801, afirmando que "según lo que está fabricado y lo que falta, no se acabará en todo el siglo XIX, pero es verdad que después de concluído podrá contener todos los enfermos de Portugal".

A Fig. 3.6 representa a planta da zona construída do Hospital de Santo António relativamente à planta original de John Carr.

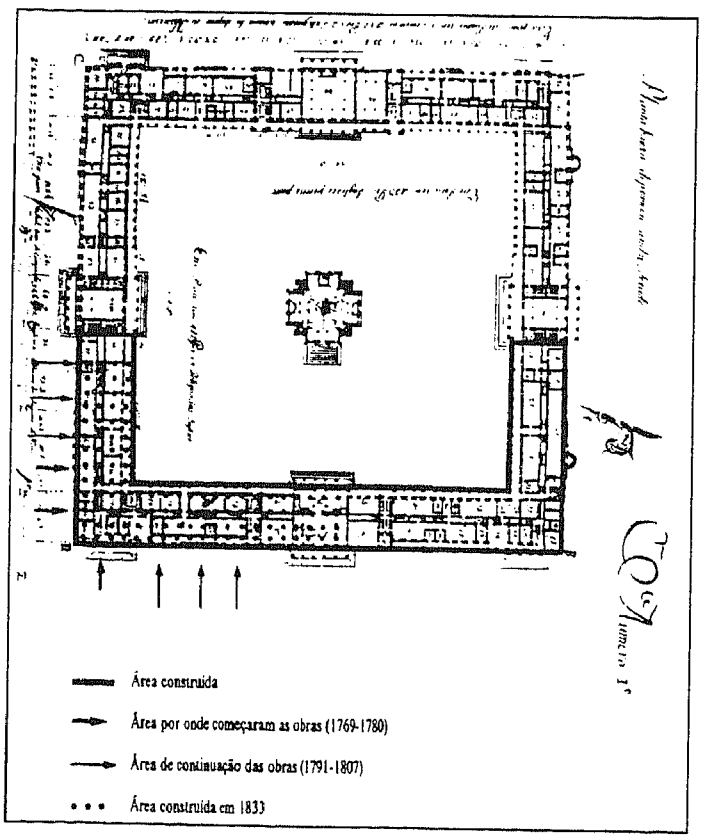

Fig. 3.6 - Área construída do Hospital de Santo António em relação ao projecto de John Carr (Ferreira Alves, 1988).

Taylor (1960) considera que "...o que existe hoje é portanto apenas uma versão truncada do esquema original. Construído no granito local, que sob a acção do tempo rapidamente toma uma cor cinzenta escura, tem um pouco a aparência algo sombria dos edifícios paladianos da Inglaterra...".

Os planos de John Carr e os alçados exteriores do Hospital de Santo António, ainda que incompletos tiveram uma influência notável na arquitectura portuense dos finais do século XVIII e durante grande parte do século XIX.

De acordo com Ferreira Alves, o primeiro edifício a ser influenciado pelo Hospital de Santo António foi o Palácio dos Carrancas (actual Museu Nacional de Soares dos Reis), seguindo-se as fachadas principais de duas das mais importantes construções oitocentistas portuenses: a da Academia Real da Marinha e Comércio (actual Faculdade de Ciências da Universidade do Porto) e a do Palácio da Bolsa, propriedade da Associação Comercial do Porto.

No que concerne à proveniência do granito utilizado na construção do Hospital de Santo António, não restam dúvidas de que a maior parte das pedras terá vindo das pedreiras do Monte Pedral e, de que na fase inicial da obra, enchimento do vale do rio Frio e preparação das fundações, terão sido extraídas da pedreira da parte dos Quarteis (zona actual circundante da Rua de D. Manuel II).

3.2.2 - Amostragem

O número total de amostras recolhidas no Hospital de Santo António foi de duzentos e uma.

As amostras P1 e P2, caracterizadas no Capítulo 2, foram consideradas como representativas da pedra tal como se encontrava na pedreira, considerando-se como não tendo sido submetidas a qualquer processo de deterioração após a construção do hospital. Cento e cinquenta amostras foram recolhidas na fachada Este, designando-se por P5. Todas as amostras são do exterior com excepção das amostras P5.82, P5.83 e P5.93, recolhidas na face inferior do lanço de escadas entre os segundo e terceiro pisos do bloco de Urologia e as amostras de eflorescências P5.122 a P5.132 e P5.133 a P5.136, recolhidas respectivamente no bloco de Oftalmologia e na Secretaria do hospital. No exterior das fachadas Sul, Norte e Oeste foram respectivamente recolhidas vinte e oito, onze e dez amostras, designando-se por P6, P14 e P15. A localização da maior parte das amostras é apresentada nas Fig. 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10.

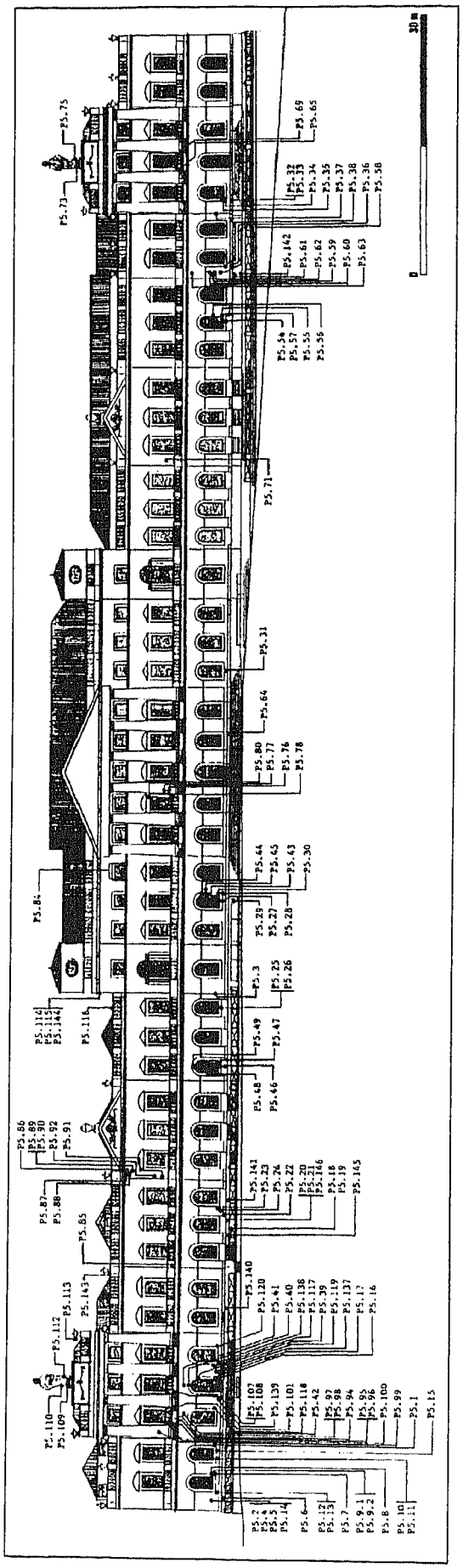

Fig. 3.7 - Amostragem na fachada Este do Hospital de Santo António.

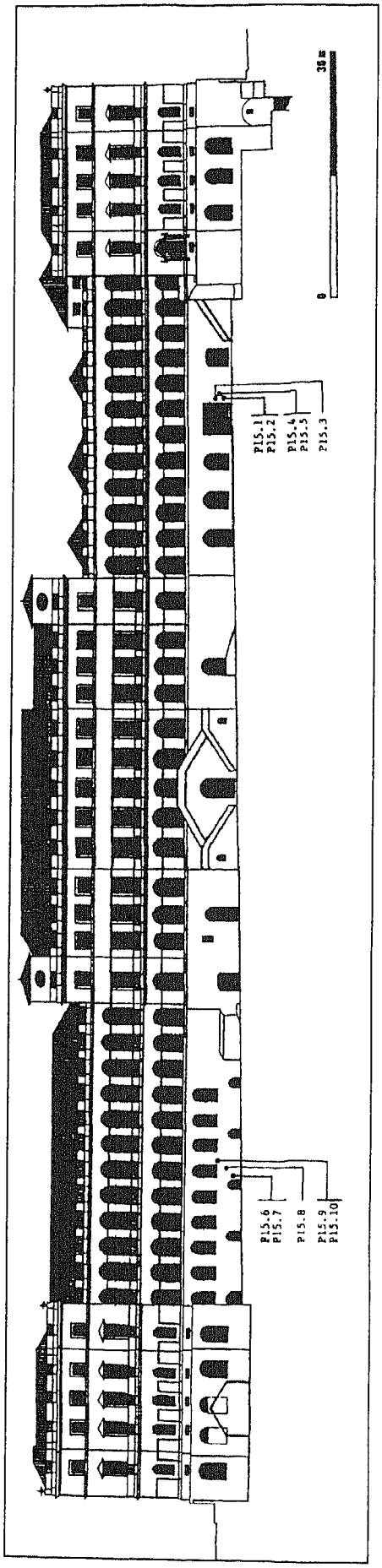

Fig. 3.8 - Amostragem na fachada Oeste do Hospital de Santo António.

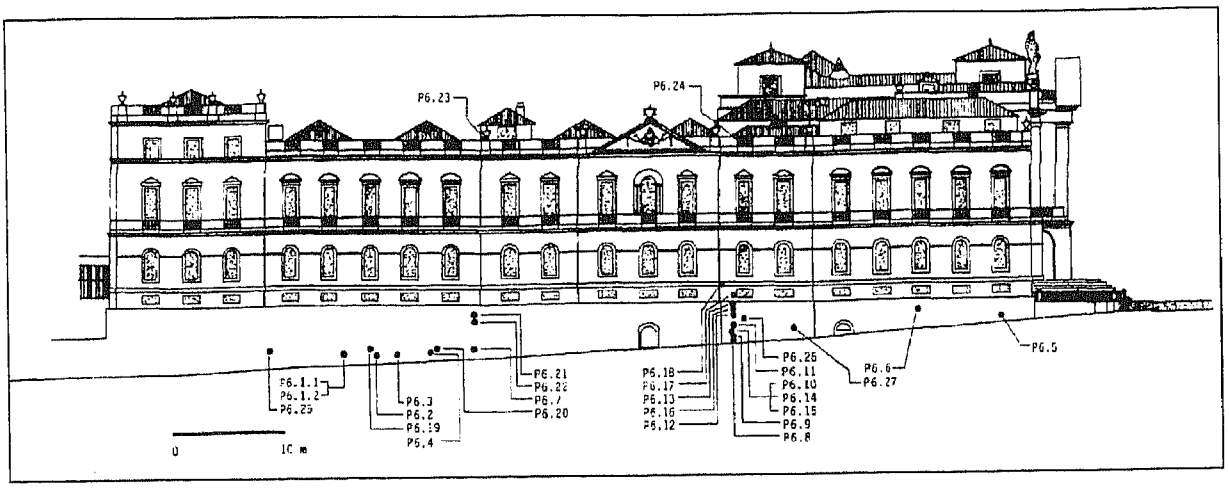

Fig. 3.9 - Amostragem na fachada Sul do Hospital de Santo António.

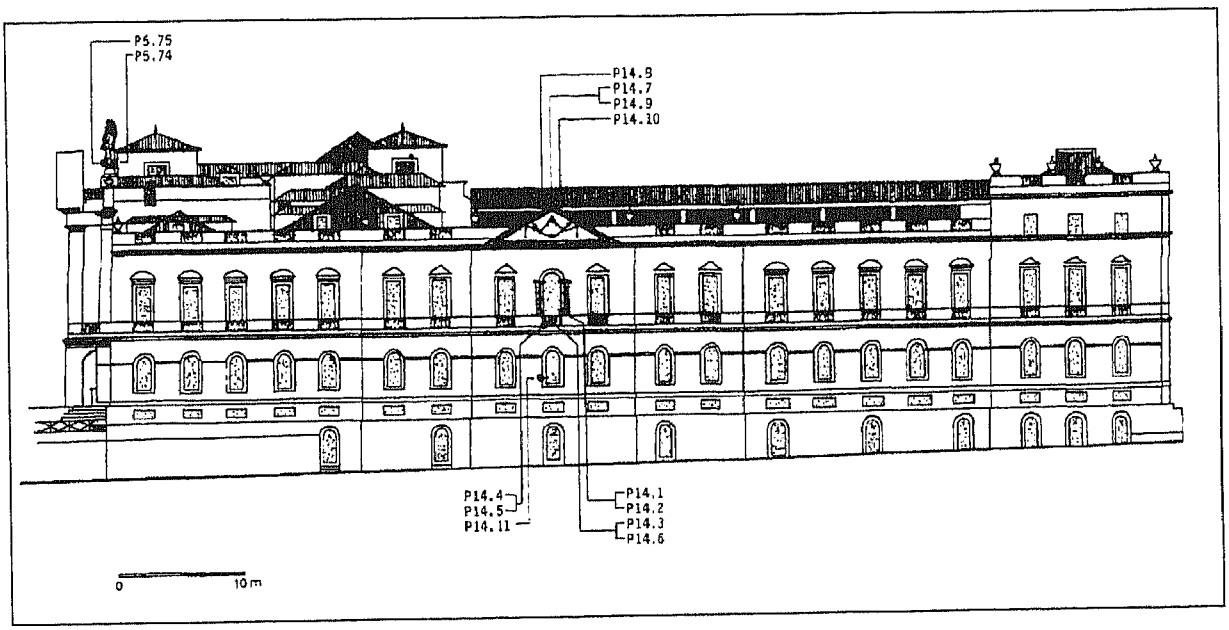

Fig. 3.10 - Amostragem na fachada Sul do Hospital de Santo António.

3.2.3 - Descrição macroscópica das patologias

As rochas ígneas e designadamente os granitos são rochas que, pela sua dureza, apresentam maior dificuldade quer na exploração na pedreira quer na execução de cantarias e peças escultóricas, tendo sido, sempre que possível, preteridas em favor de rochas mais brandas e mais facilmente trabalháveis como os calcários, mármores e arenitos. No entanto, em regiões onde o granito é a rocha dominante e, onde não existem pedreiras de rochas mais brandas, nomeadamente o Norte e Centro interior de Portugal, a Galiza, certas áreas de Leão e Castela, a Bretanha e a Irlanda, muitos monumentos são constituídos essencialmente por este tipo de rocha.

Devido à escassez de meios técnicos então existentes, a exploração em pedreiras de granito incidia sobre zonas superficiais mais acessíveis, formadas por rocha ligeira ou moderadamente meteorizada que, pela sua menor dureza em relação à rocha sã, era mais facilmente extraída e trabalhada por artífices e mestres pedreiros.

No Capítulo 2 concluiu-se, mediante a determinação de propriedades físicas, que as pedras utilizadas na construção do Hospital de Santo António já apresentavam diversos graus de meteorização herdados das pedreiras.

A observação no microscópio óptico de lâminas polidas das amostras P1 e P2, recolhidas em paredes interiores e não submetidas a qualquer processo de deterioração após a construção do monumento, revelou a presença de plagioclase meteorizada (com formação de caulinite) e de uma rede porosa constituída por fissuras essencialmente inter e intragranulares, raramente transgranulares e, por uma microporosidade associada à moscovitização e caulinização da plagioclase. As fissuras nos feldspatos estão muitas vezes associadas a planos de clivagem. A espessura das fissuras raramente ultrapassa os 7,5 μm. A Fig. 3.11 apresenta alguns aspectos do grau de fissuração da amostra P1 e do estado de meteorização das plagioclases.

A análise mineralógica por DRX da fracção < 2 μm realizada nas amostras P1 e P2 (Fig. 3.12) confirmou a presença de gibsite e caulinite, minerais secundários indicadores de um grau elevado de evolução mineralógica (Sequeira Braga et al., 1993; Begonha e Sequeira Braga, 1993). Todos estes resultados corroboram as observações macroscópicas e de microscopia óptica de pedras de diversos monumentos graníticos do Norte de Portugal, designadamente as Igrejas do Carmo, Carmelitas e Clérigos no Porto e de São Gonçalo em Amarante (LNEC, 1991a, 1991b; Delgado Rodrigues, 1991, 1993a, 1993b, 1993c; Delgado Rodrigues et al., 1994 ; Cravo, 1995).

Os tipos de patologias exibidos nos monumentos graníticos não diferem de um modo geral dos que se podem encontrar em monumentos edificados com calcários, mármores ou arenitos. De facto, excluindo as dissoluções associadas a zonas de escorrência em monumentos de rochas carbonatadas, todas as restantes patologias podem ser observadas nos monumentos graníticos. No Hospital de Santo António foram identificadas as seguintes principais patologias:

- desagregação granular;
- placas;
- plaquetas;
- crostas negras;

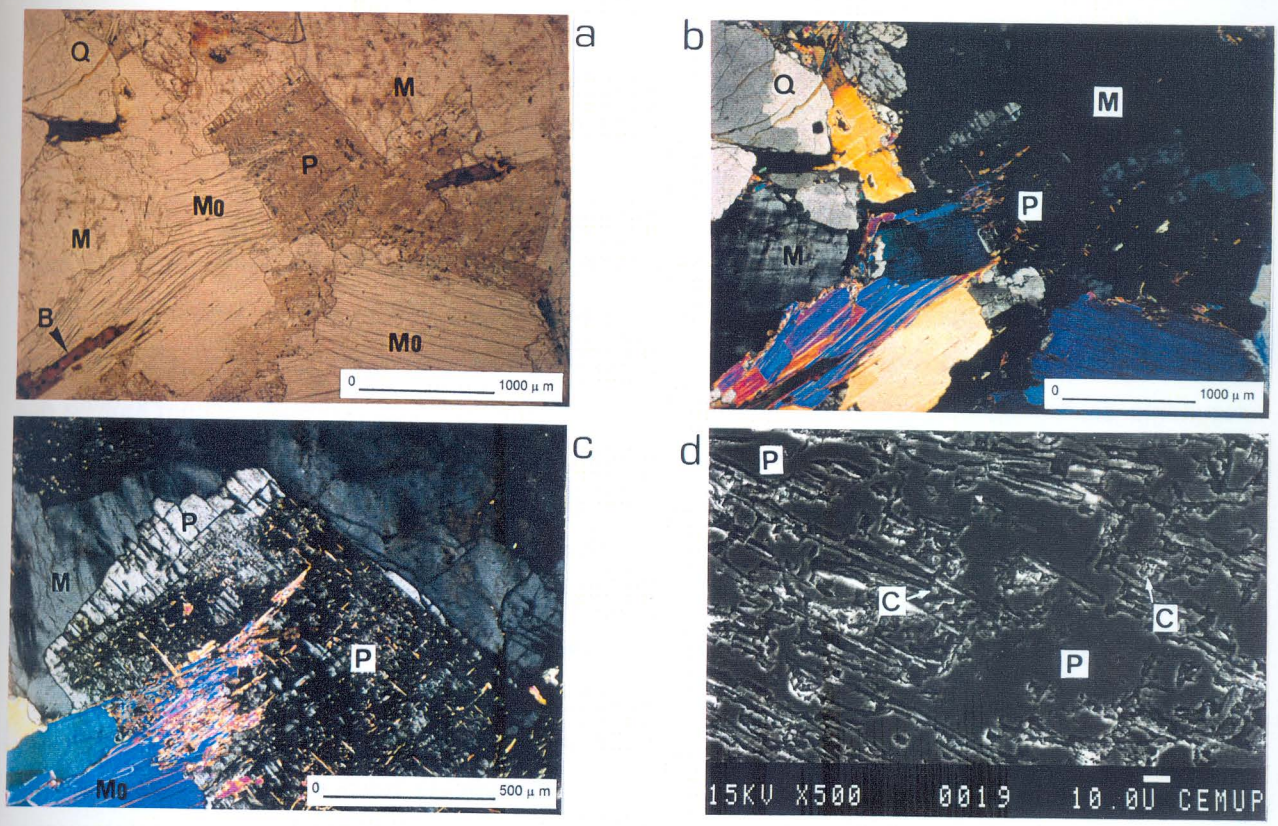

Fig. 3.11 - Aspectos petrográficos e de microscopia electrónica de varrimento da amostra P1.

a) b) aspecto geral do grau de fissuração do granito e da meteorização da plagioclase (nicois paralelos e cruzados); c) plagioclase (P) muito meteorizada relativamente à microclina (M) (nicois cruzados); d) aspecto da plagioclase caulinizada no MEV; Q - quartzo; Mo - moscovite; B - biotite; C - caulinite.

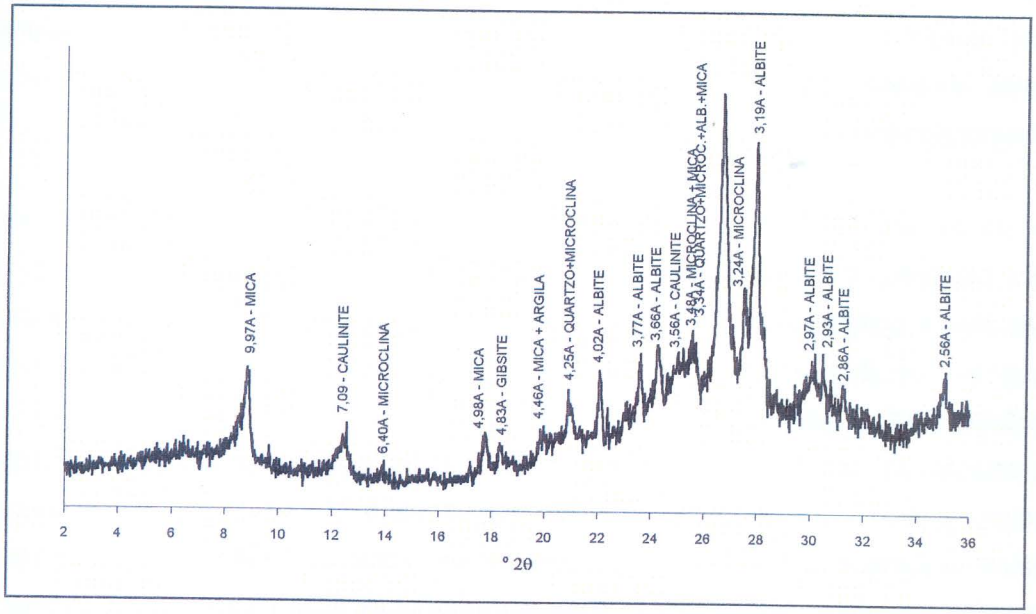

Fig. 3.12 - Análise mineralógica por DRX da fracção < 2 µm da amostra P1 do Hospital de Santo António.

- filmes negros;
- eflorescências;
- fissuração;
- fendas muito abertas;
- colonização biológica.

A desagregação granular, também designada por desagregação arenosa, desintegração granular ou ainda por arenização, caracteriza-se pelo aumento da rugosidade das superfícies devido à presença dominante de grãos de quartzo salientes, traduzindo-se por uma perda de material resultante do desengaste dos grãos, sobretudo dos feldspatos. No Hospital de Santo António, a desagregação granular pode afectar apenas os grãos mais superficiais ou, em casos extremos, a globalidade da pedra, facto igualmente referido por Cooper et al. (1993) no Trinity College em Dublin, também construído com um granito de duas micas. A desagregação granular conduz ao arredondamento das arestas, ao adoçamento das formas e à perda de pormenores de cantarias e esculturas (Fig. 3.13 a). Em situações de deterioração mais severa verifica-se a queda abundante de material de granulometria arenosa pelo simples toque das superfícies afectadas. A desagregação granular pode ser uniforme, conduzindo ao recuo de toda a superfície da pedra paralelamente à superfície original ou pode ser diferencial, conduzindo à formação de zonas em relevo relativamente às mais afectadas pela patologia (Fig. 3.13 b). Diversos autores referem a formação de alvéolos em calcários, arenitos e granitos, considerando-os como fenómenos extremos de desagregação granular diferencial (Beaucourt, 1975; Beaucourt e Jaton, 1975; Zehnder, 1979; Jeannette, 1980, 1981, 1982, 1992; Amoroso e Fassina, 1983; López, 1988; LNEC, 1990a; Silva Hermo et al., 1996a). Segundo Jeannette (1980, 1981, 1992), os alvéolos formam-se no Castelo de Landsberg (Alsácia) em pedras de grés dos Vosgos sob condições muito particulares, isto é, em pedras desgastadas, batidas pelos ventos, mas abrigadas das chuvas e escorrências. No Hospital de Santo António parece não existirem condições que permitam a formação de alvéolos.

As placas acompanham a superfície exterior das pedras, sendo delimitadas por duas superfícies paralelas. Constituem formações pouco espessas relativamente ao comprimento e largura. As placas podem atingir 20 ou mesmo 30 mm de espessura, mas no Hospital de Santo António variam de 2 a 11 mm (média de 4,5 mm), estando os valores mais frequentes compreendidos entre os 3 e 5 mm. Não se verificou qualquer relação entre a espessura das placas e a sua orientação, tal como sucedera a Casal Porto (1989) e Sequeira Braga et al. (1996) em monumentos graníticos da Galiza e Portugal e contrariamente a Zehnder (1979), que encontrou, em monumentos de Zurique, placas de maior espessura em fachadas voltadas para Sul e placas de menor espessura em fachadas orientadas para Norte ou localizadas no topo dos monumentos. A maior parte das placas do Hospital de Santo António, incluindo as de menor espessura, é bastante dura e compacta. Uma placa normalmente estende-se por uma área compreendida entre a dezena e

a centena de centímetros quadrados, podendo contudo cobrir uma área de várias centenas de centímetros quadrados. De um modo geral, apresentam forma planar (Fig. 3.13 c), mas no caso de colunas e balaústres, podem exibir formas cilíndricas ou tronco-cónicas. Em pedras de cunhais ou salientes, podem estender-se continuamente por duas ou mais faces perpendiculares. Durante a sua evolução vão progressivamente destacando-se da pedra, acabando por se separar e cair, deixando cicratizes facilmente reconhecíveis. A face interior da placa (voltada para o interior da pedra) e a zona da pedra de onde a placa se destacou apresentam um material pulverulento e aspectos de desagregação granular. Por vezes, a seguir à queda de uma placa, voltam sucessivamente a formar-se, a destacar-se e a cair novas gerações de placas que, segundo Fitzner e Heinrichs (1991, 1994), são sempre menos desenvolvidas e espessas que as anteriores. No Hospital de Santo António este fenómeno só muito raramente foi observado, não constituindo de modo algum um caso paradigmático. Neste monumento é frequente as placas apresentarem a face exterior coberta por um filme negro ou uma crosta negra.

As plaquetas constituem uma patologia que pode ser classificada como que de transição entre a desagregação granular e as placas. Caracterizam-se por acompanharem a superfície exterior das pedras, sendo delimitadas por duas superfícies paralelas, em geral não tão bem definidas como no caso das placas. Constituem formações pouco espessas, não ultrapassando normalmente os dois milímetros. As plaquetas são usualmente pouco duras e pouco compactas, estendendo-se por áreas inferiores a um centímetro quadrado até aos dois centímetros quadrados, apresentando geralmente forma planar. Durante a sua evolução, vão-se progressivamente destacando da pedra, acabando por se separar e cair. Tal como nas placas, a face interior das plaquetas e a zona da pedra de onde a plaqueta se destacou, apresentam aspectos de desagregação granular. Uma pedra afectada por plaquetas exibe, de uma maneira geral, uma sucessão de zonas empoladas (zonas onde as plaquetas já se destacaram e afastaram da pedra, mas ainda não caíram) e de zonas semelhantes a crateras (zonas onde as plaquetas já caíram) (Fig. 3.13 d). As plaquetas cobrem áreas muito pontuais nas fachadas do Hospital de Santo António.

As crostas negras caracterizam-se, como o seu nome indica, pela sua cor negra. Contrariamente às três patologias descritas anteriormente, não são formadas por fragmentos das pedras de granito do Porto, mas por depósitos que cobrem as superfícies das pedras e argamassas das juntas e, em muitos casos, as superfícies exteriores de placas e plaquetas. Pedras afectadas por desagregação granular não apresentam crostas negras, devido à queda mais ou menos contínua de material pétreo, impedindo assim o seu desenvolvimento. A superfície das crostas negras é mais ou menos irregular e raramente acompanha a rugosidade superficial das pedras que recobre. No Hospital de Santo António, as crostas negras são habitualmente pouco espessas, não ultrapassando 1 ou 2 mm de espessura (Fig. 3.13 e), podendo no entanto atingir 5 mm de espessura. Tabasso (1991) refere espessuras compreendidadas entre 0,05 e 0,5 mm em crostas negras formadas no



Fig. 3.13 - Aspectos macroscópicos das principais patologias que afectam o granito no Hospital de Santo António.

a) desagregação granular (cabeça da estátua de Hipócrates); b) desagregação granular diferencial (pedra na fachada Sul); c) placas (fachada Este); d) plaquetas (pedra na fachada Este); e) crosta negra (fachada Este) f) filme negro (pé direito da estátua de Galeno); g) filme negro (terceira coluna da direita do pórtico hexastilo da fachada Este).

travertino da Igreja de S. Susanna em Roma, enquanto que Schiavon (1991) aponta espessuras até 8 mm nas crostas negras formadas no Palácio e na Catedral de Westminster em Londres. Derbez e Lefèvre (1996) observaram crostas negras com espessuras inferiores a 1 mm nos tufos calcários porosos e brandos utilizados na Catedral de Saint-Gatien em Tours. Young et al. (1996) referem crostas negras com 6 mm de espessura em monumentos graníticos de Aberdeen. Crostas negras com 10 mm de espessura são referidas por Camuffo e Bernardi (1990) em monumentos de Veneza. Fassina et al. (1976) e Amoroso e Fassina (1983) distinguem crostas negras finas (1 a 3 mm de espessura) com textura lisa e compacta, formadas em zonas planas expostas e, crostas negras grossas (5 a 20 mm de espessura), duras, rugosas e com aspecto poroso, formadas em zonas abrigadas.

No Hospital de Santo António, as crostas negras mais espessas apresentam superfície com relevo com forma dendrítica característica, idêntica à forma de couve-flor ou a excreções coralígenas ou esponjosas de aspecto escoriáceo, designações utilizadas por Fassina et al. (1976), Zehnder (1979), Arnold e Kueng (1985), Castro et al. (1985), Biscontin et al. (1991), Maravelaki et al. (1991), Jeannette (1992), Hammecker (1993), Biscontin et al. (1993), Fassina (1994), Fassina e Rossetti (1994), Begonha e Sequeira Braga (1996a, 1996b) e Schiavon (1996). Apresentam uma zona superficial pouco resistente, mas as zonas intermédia e interior são bastante compactas e resistentes, permanecendo unidas após a sua extracção para amostragem. Apesar de aparentemente não parecerem afectar o granito subjacente, as crostas negras acabam por empolar, "explodir" e cair, arrancando a película mais superficial da pedra e originando formas semelhantes a crateras lunares de impacte de meteoritos, as quais são delimitadas por uma zona anelar de crosta negra empolada e separada da pedra. A superfície pétrea exposta revela aspecto pulverulento ou de desagregação granular de cor cinzenta muito clara (cor do granito do Porto) que contrasta com o negro das zonas ainda cobertas com as crostas negras. O mesmo fenómeno é descrito por Millot et al. (1967), Zehnder (1979), Jeannette (1981), Amoroso e Fassina (1983), Castro et al. (1985), Tabasso (1989), Biscontin et al. (1991), Schiavon (1991), Amicarelli et al. (1991), Mc Gee (1992), Hammecker (1993), Biscontin et al. (1993), Schiavon et al. (1994), Young et al. (1996) e Derbez e Lefèvre (1996). Pelo contrário, Jeannette (1992) e Lefèvre (1992) verificaram, em determinados casos, que as superfícies expostas não se apresentavam deterioradas após a queda das crostas negras que as recobriam. As crostas negras menos espessas do Hospital de Santo António constituem formações mecanicamente pouco resistentes, esfarelando-se facilmente por acção de solicitações pouco importantes.

Os filmes negros são, conforme o nome indica, formações superficiais muito finas, de cor negra (Fig. 3.13 f) ou castanha muito escura (Fig. 3.13 g). Recobrem e aderem fortemente à superfície das pedras graníticas, incluindo as superfícies exteriores de muitas placas e plaquetas, mantendo, devido à sua reduzida espessura, a rugosidade superficial da pedra (Fig. 3.13 f, g), contrariamente ao que sucede com as crostas negras. No entanto, tal como as crostas negras, são

constituídos por depósitos superficiais e não por fragmentos de granito. São normalmente baços, homogéneos e duros, aderindo de tal forma à superfície das pedras graníticas, que a sua remoção em trabalhos de limpeza é difícil (Castro et al., 1988; Delgado Rodrigues e Castro, 1989; LNEC, 1991 b; Delgado Rodrigues et al., 1994; Young et al., 1996). Por vezes apresentam brilho metálico, como sucede na casa situada na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 (ponto 3.5 deste capítulo) ou aspecto brilhante, idêntico a asfalto fresco, como é referido por Nord e Tronner (1991) e Nord e Ericsson (1993) em amostras provenientes da Suécia e Polónia. Estes autores atribuem esse brilho a teores excepcionalmente elevados em ferro (amostras da Suécia) ou a concentrações excepcionamente altas de compostos de carbono (amostras da Polónia).

O carácter hidrófugo dos filmes negros da Igreja dos Clérigos foi comprovado por Castro et al. (1988) e LNEC (1991 b), tendo obtido valores do tempo de absorção de microgotas igual a 117%, isto é, valores superiores ao tempo de evaporação de uma gota colocada sobre uma superfície de vidro despolido. O carácter hidrófugo dos filmes negros em monumentos da Suécia é igualmente referido por Nord e Tronner (1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993). Apesar do carácter hidrófugo dos filmes negros e de aparentemente parecerem proteger a superfície das pedras graníticas, os filmes negros não impedem o destacamento e queda de placas e plaquetas sobre as quais se formam, nem a perda de material nos bordos de pedras que posteriormente foram afectadas por desagregação granular a partir das zonas de contacto com argamassas. Nesta última situação, a desagregação granular vai avançando em direcção ao centro da superfície exposta da pedra, formando-se em cada pedra, num estádio intermédio de evolução, uma zona central escura coberta por um filme negro rodeada por uma zona clara onde o filme negro já caiu juntamente com os grãos que recobria. Num estádio final, toda a superfície exposta acaba por perder todo o filme negro, ficando integralmente sujeita ao processo de desagregação granular. Os filmes negros e a desagregação granular são as patologias que afectam maior superfície das fachadas e maior número de pedras do Hospital de Santo António.

As eflorescências definem-se como o desenvolvimento de cristalizações de sais solúveis sobre a superfície de meios porosos, designadamente pedras graníticas e argamassas. No Hospital de Santo António, aparecem sob a forma de "pó" de cor branca ou bege muito clara, sendo facilmente removidas com a simples passagem de um pincel de textura suave. As pedras graníticas sobre as quais aparecem as eflorescências apresentam-se afectadas por desagregação granular forte. As eflorescências traduzem condições de evaporação intensa das soluções existentes no meio poroso. No Hospital de Santo António só foram observadas três pequenas eflorescências na fachada Este (amostras P5.118 a P5.120), sendo mais frequentes no interior do monumento, de onde se obtiveram as amostras P5.122 a P5.136. As eflorescências constituem uma patologia sem grande representatividade em termos de área afectada.

A fissuração está ligada à concentração de tensões em determinados pontos, surgindo sobretudo em arestas e vértices de pedras, com formação, em alguns casos, de cunhas que se separam e caem (amostra P5.37, por exemplo). Por outro lado, algumas situações de fendilhação nos vértices de algumas pedras de granito mais meteorizado ou deteriorado parecem estar associadas à utilização recente de argamassas de cimento Portland em juntas, argamassas estas mais resistentes e menos deformáveis que as argamassas de cal originalmente empregues, facto anteriormente apontado, entre outros, por Gomes (1961) e Henriques (1991) noutros monumentos.

Cinco fendas muito abertas de grande desenvolvimento podem ser observadas nas fachadas Sul (quatro fendas) e Este (uma fenda) do Hospital de Santo António. Estas fendas desenvolvem-se principalmente no andar superior das fachadas. A sua abertura aumenta da base para o topo, atingindo numa das fendas da fachada Sul cerca de 6 cm na cornija superior da fachada. As fendas desenvolvem-se sempre segundo as juntas, contornando as pedras. Apenas a pedra que assenta sobre duas das colunas do pórtico hexastilo é cortada pela fenda da fachada Este. É possível constatar que a zona da fachada Sul, onde as quatro fendas se formaram, coincide com a zona de maior espessura de aterros. A formação das fendas deverá estar associada a assentamentos diferenciais das fundações do hospital, resultado da topografia original do terreno onde foi implantado o monumento, que obrigou à utilização de um volume considerável de aterros para nivelar o vale então aí existente, conforme aliás foi referido no ponto 3.2.1 deste capítulo.

A colonização biológica não tem grande expressão no Hospital de Santo António. A presença de plantas está associada a áreas mais húmidas e/ou sombrias, sobretudo na fachada Norte, recantos das fachadas Oeste e Este voltados para Norte e ainda em juntas abertas onde a escorrência ou a permanência de humidade são maiores. Os principais tipos de plantas observados são os musgos e as algas, apesar de se encontrarem por vezes algumas plantas superiores (fetos e plantas com flores). Os líquenes tiveram pequeno desenvolvimento no passado, nomeadamente nos áticos das diversas fachadas, mas actualmente não parecem existir condições ambientais que permitam o seu desenvolvimento, provavelmente devido à presença de sais solúveis incompatíveis com o seu crescimento.

Todas as principais deteriorações foram submetidas a estudos de caracterização mineralógica com excepção da fissuração e das fendas muito abertas, patologias não associadas à presença de qualquer composto químico alheio à mineralogia do granito, e da colonização biológica que não é tratada neste trabalho. De realçar contudo que estas três patologias não constituem de forma alguma patologias dominantes no monumento, restringindo-se as duas primeiras a zonas muito circunscritas e a colonização biológica sobretudo a zonas húmidas mais abrigadas do Sol, principalmente na fachada virada a Norte, e em algumas juntas abertas.

3.2.4 - Cartografia e localização das principais patologias

Em vários trabalhos de investigação são apresentadas cartografias pormenorizadas das deteriorações que afectam áreas muito restritas de monumentos. Normalmente, não é feito o levantamento cartográfico de áreas extensas dos monumentos, dado o enorme volume de trabalho que representa e a dificuldade de observação de perto de determinadas zonas. De salientar, todavia, as vastas campanhas de cartografia das patologias realizadas por Fitzner (1990), Fitzner et al. (1992) e Fitzner et al. (1996b) em monumentos da Alemanha (Catedrais de Neuss e Freiburg e Mosteiro de Birkenfeld na Baviera) e por Fitzner e Heinrichs (1991, 1994) em Petra, antiga capital dos Nabateus, na Jordânia, em que foram aplicadas as metodologias propostas por Fitzner (1990) e Fitzner et al. (1992). Nestas metodologias são referidas quatro fases de procedimentos, necessárias para executar a cartografia de um monumento:

- cartografia litológica;
- classificação e documentação das formas de deterioração;
- cartografia das formas de deterioração;
- medição e amostragem do edifício.

É considerado um esquema hierárquico na definição e cartografia das formas de deterioração que compreende três níveis. O primeiro nível considera três grupos principais de formas de deterioração:

- perda de material pétreo e as fissuras;
- descoloração e depósitos na superfície das pedras ou nos poros perto da superfície;
- destacamento do material.

No segundo nível propõem uma subdivisão dos três grupos do nível anterior em vinte formas principais de deterioração. As formas principais de deterioração relativas a perdas de material são estabelecidas com base na descrição das perdas de material, através da morfologia da superfície das pedras. As formas principais de deterioração referentes a depósitos na superfície das pedras são diferenciadas pelo tipo de materiais depositados. No terceiro grupo, as formas principais de deterioração que envolvem o destacamento de material distinguem-se pela geometria do material pétreo destacado.

No terceiro nível é proposta uma maior diferenciação, com quarenta formas individuais de deterioração. Com a aplicação de graus de intensidade às formas individuais de deterioração, o sistema classificativo assume uma enorme diferenciação.

O estado de deterioração das pedras é determinado pelo tipo, intensidade e extensão dos danos provocados pelas diversas patologias. A estimativa dos danos depende também do tipo de elemento do edifício que foi afectado. Por exemplo, as esculturas e os elementos ornamentais são geralmente considerados como sendo mais valiosos do que os silhares das paredes. É igualmente proposta pelos autores uma categoria dos danos causados pela deterioração, composta por cinco graus:

I - não há danos;
II - danos ligeiros;
III - danos moderados;
IV - danos severos;
V - danos muito severos.

Na definição das categorias dos danos foram estabelecidos os seguintes critérios principais:

- geometria da pedra, independentemente da perda de material;
- natureza da perda de material;
- natureza da estratificação na superfície da pedra;
- intensidade das formas de deterioração predominantes.

As categorias dos danos para além de constituirem uma avaliação do estado de deterioração, permitem uma estimativa da urgência e extensão das medidas que deverão ser tomadas na conservação dos monumentos. As categorias dos danos não indicam, por si sós, o tipo de deterioração que afecta as pedras. Com o objectivo de ultrapassar este inconveniente, os autores propõem, finalmente, uma classificação dos danos que relaciona as diversas formas de deterioração com as categorias dos danos. Deste modo, uma forma principal de deterioração pode ocorrer com várias categorias de danos, dependendo da sua intensidade. Assim, por exemplo, a desagregação granular cai nas categorias II e III dos danos ligeiros a moderados, enquanto que as placas nunca ocorrem abaixo da categoria III, podendo atingir a categoria V dos danos muito severos, dependendo a categoria atribuída da espessura da placa.

No Hospital de Santo António foi realizada a cartografia de pormenor das patologias que atingem as pedras de sete sectores da fachada Este (Fig. 3.14 a 3.20), de um sector da fachada Sul (Fig. 3.21), de duas paredes situadas no bloco de oftalmologia do hospital que exibem grande quantidade de eflorescências (Fig. 3.22) e da estátua de Hipócrates (Fig. 3.23) localizada no cimo do pórtico tetrastilo do lado Sul da fachada Este. Foi feito o levantamento de cada uma das pedras, bem como das principais patologias que as afectam. Foi assinalada a cinzento claro a presença de argamassas de cimento Portland nas juntas, assim como os locais onde se registou a queda destas

argamassas (representada a azul escuro) devido à sua não sustentação resultante da perda de material pétreo por desagregação granular das pedras adjacentes. Na desagregação granular foi atribuída uma escala de intensidade de deterioração de três graus, sendo representada pelas cores amarela, laranja e vermelha, respectivamente representativas de intensidades fraca ou inexistente, média e forte. A cada uma das restantes patologias foi atribuída uma cor diferente. Em relação às placas só foi atribuída uma cor (lilás) uma vez que a sua espessura é bastante uniforme, não ultrapassando um centímetro.

O Hospital de Santo António constitui, no que se refere à cartografia dos litótipos, um caso singular e relativamente simples, dado ter sido construído com um único litótipo (o granito do Porto), contrariamente ao que sucede na maior parte dos monumentos em que foram empregues diversos tipos de rochas. Este facto acaba por simplificar o próprio levantamento cartográfico das patologias. As Fig. 3.14 a 3.23 possibilitam uma visualização clara da localização dos principais tipos de patologias nas fachadas, permitindo portanto associar o desenvolvimento das deteriorações com as condições de orientação e exposição aos agentes climatéricos e de poluição atmosférica e urbana.

No Hospital de Santo António, a desagregação granular aparece associada a áreas com as seguintes características:

- zonas húmidas não lixiviadas, localizadas nas áreas mais baixas do rés-do-chão das fachadas, submetidas à ascensão capilar de soluções salinas;
- zonas húmidas não lixiviadas, situadas abaixo da cornija que separa o rés-do-chão do primeiro andar;
- zonas expostas, sobretudo orientadas para os ventos chuvosos de Sul e Sudoeste;
- zonas adjacentes a juntas onde foram utilizadas argamassas de cimento Portland.

O efeito da ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo é bem visível nas Fig. 3.14 a 3.18, onde a desagregação granular de intensidade média ou forte é dominante até alturas compreendidas entre os 2,5 e 3,9 m, podendo atingir os 4,5 m de altura acima do solo. A associação da desagregação granular a zonas húmidas sujeitas a fenómenos de ascensão capilar vem confirmar observações anteriores em diversos monumentos, referidas, designadamente, por Groux (1986), López (1988), Bromblet (1989), Jeannette (1981, 1992), Hammecker (1993), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994), Cooper et al. (1993), Rösch e Schwarz (1993), Fitzner e Heinrichs (1994), Fassina (1996), Steiger (1996), Fitzner et al. (1996a) e Vitina et al. (1996). O posicionamento da desagregação granular acima de áreas afectadas por placas e/ou plaquetas, referido por LNEC (1990c), Delgado Rodrigues (1991), Alves e Sequeira Braga (1993, 1994) e Freitas et al. (1997), é apenas observável nas Fig. 3.14 a 3.16, dada a fraca representatividade das placas no hospital.

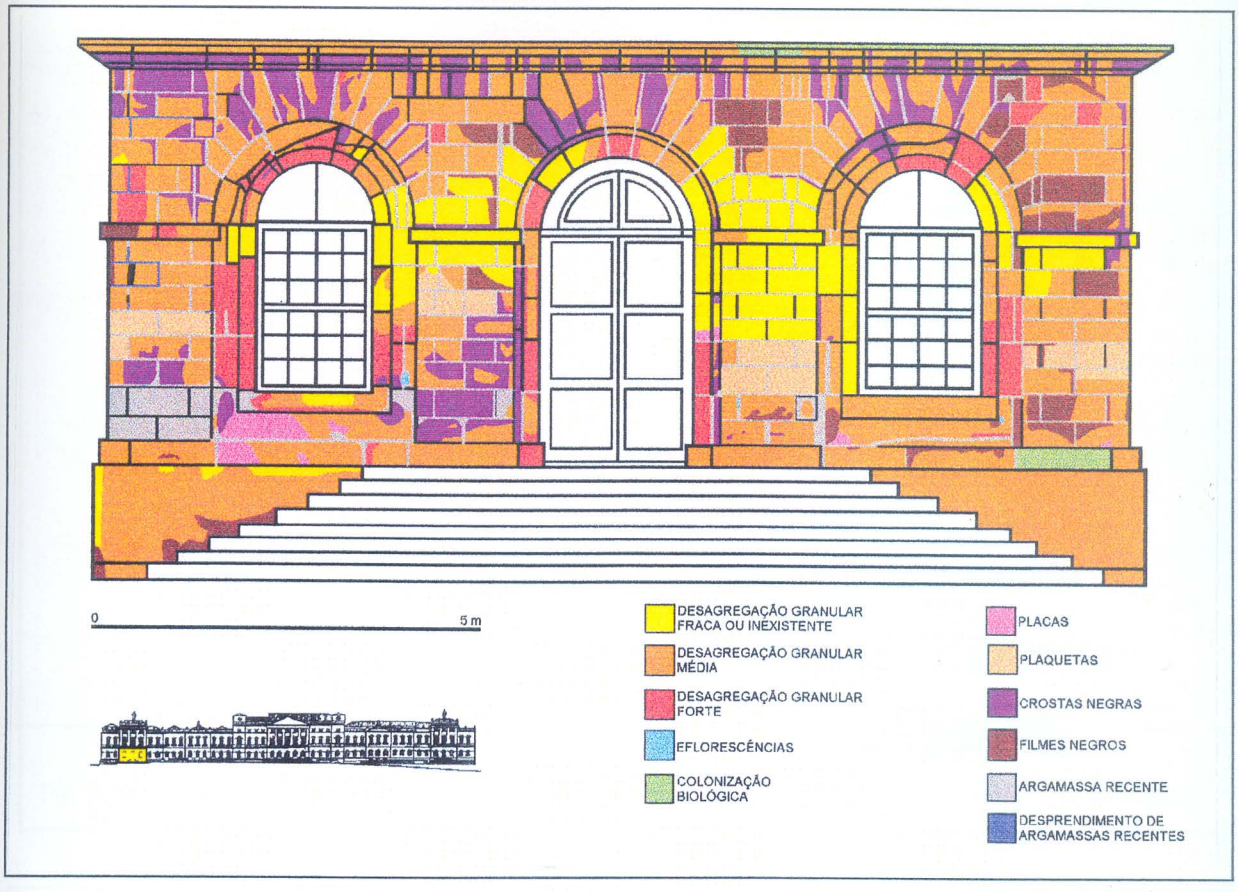

Fig. 3.14 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António.

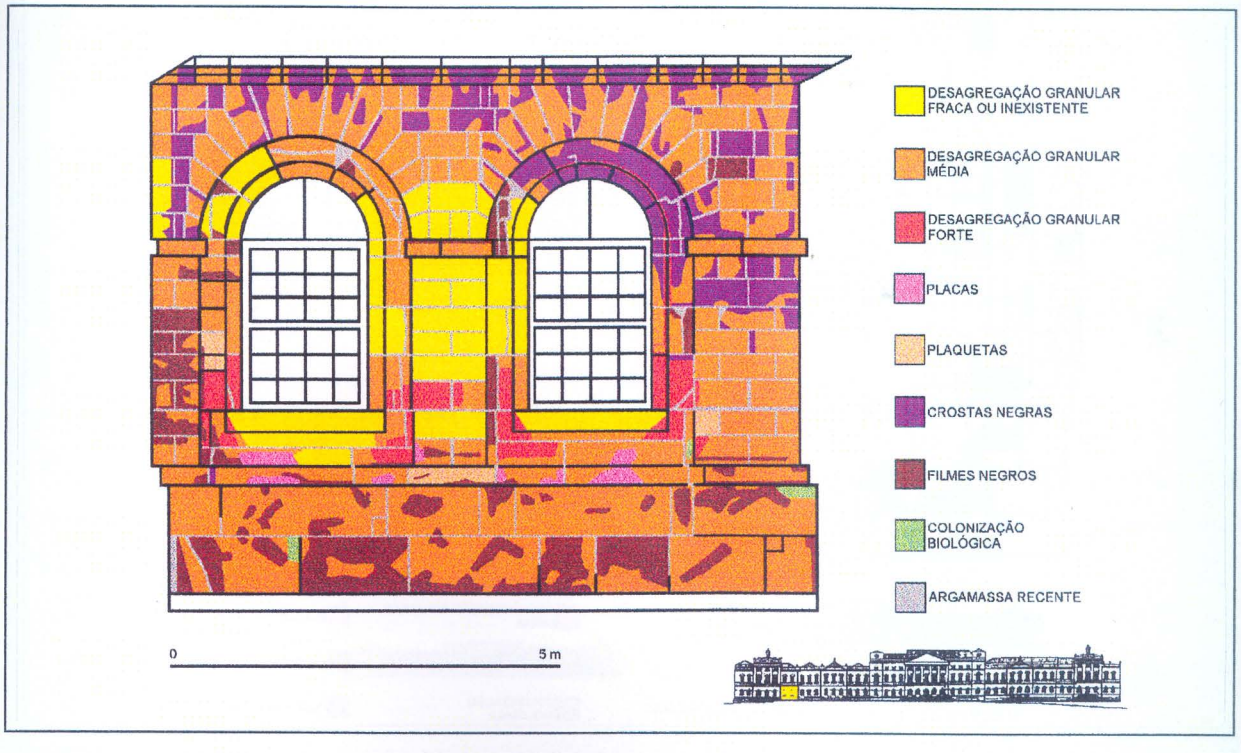

Fig. 3.15 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António.

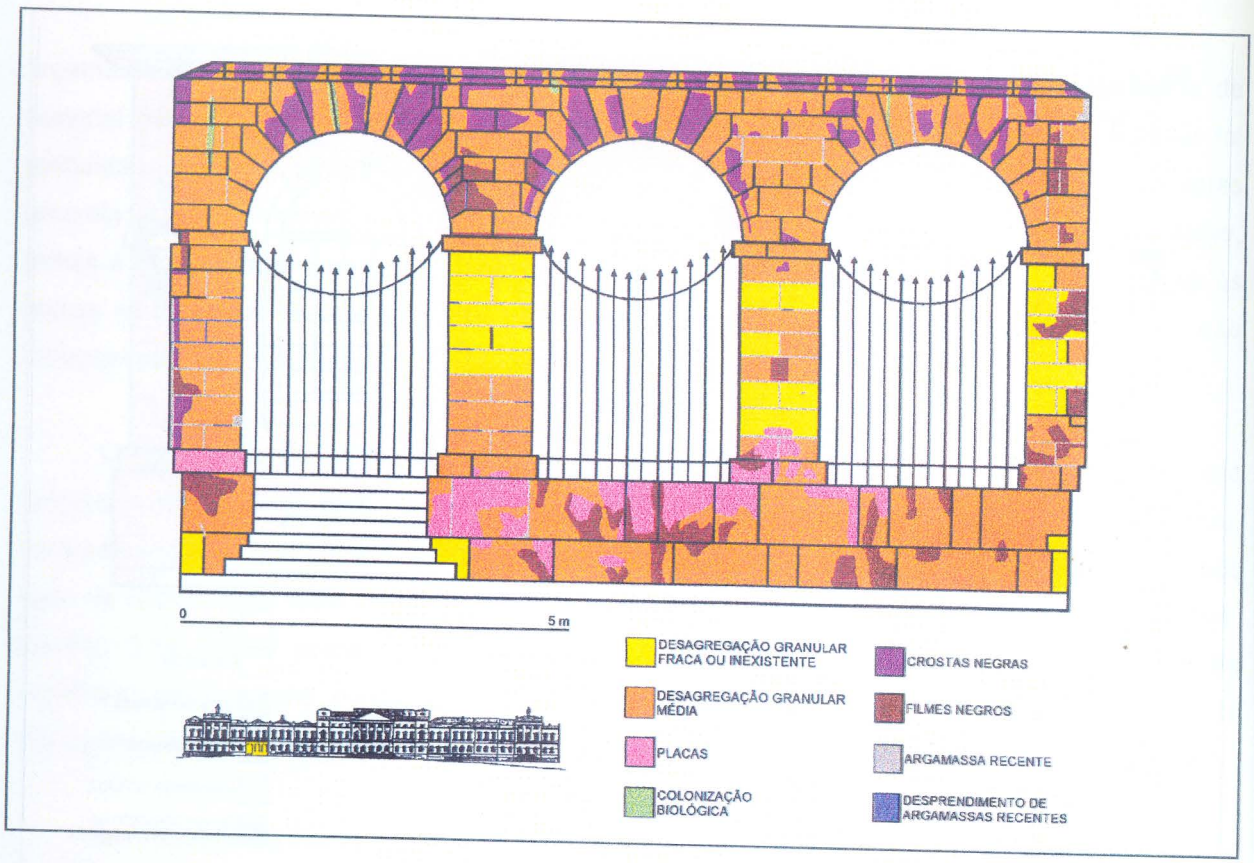

Fig. 3.16 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António.

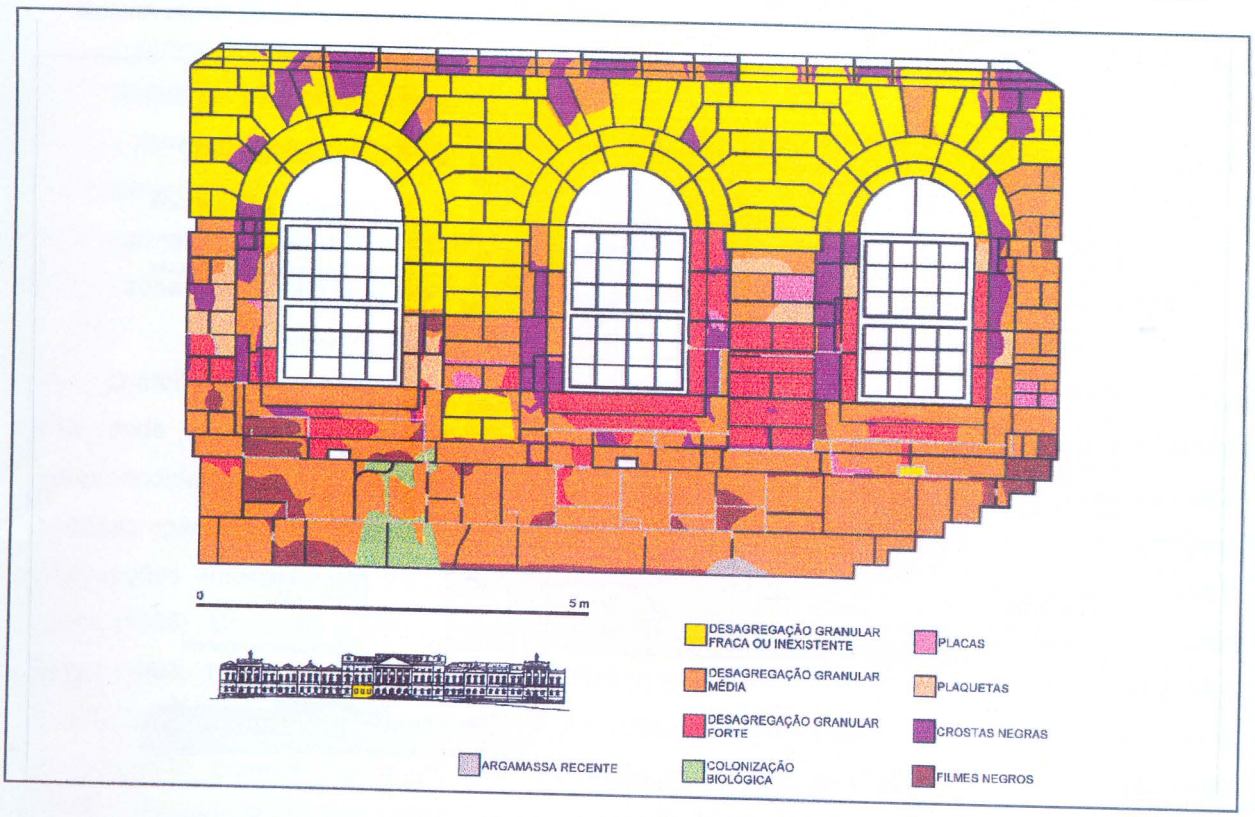

Fig. 3.17 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António.

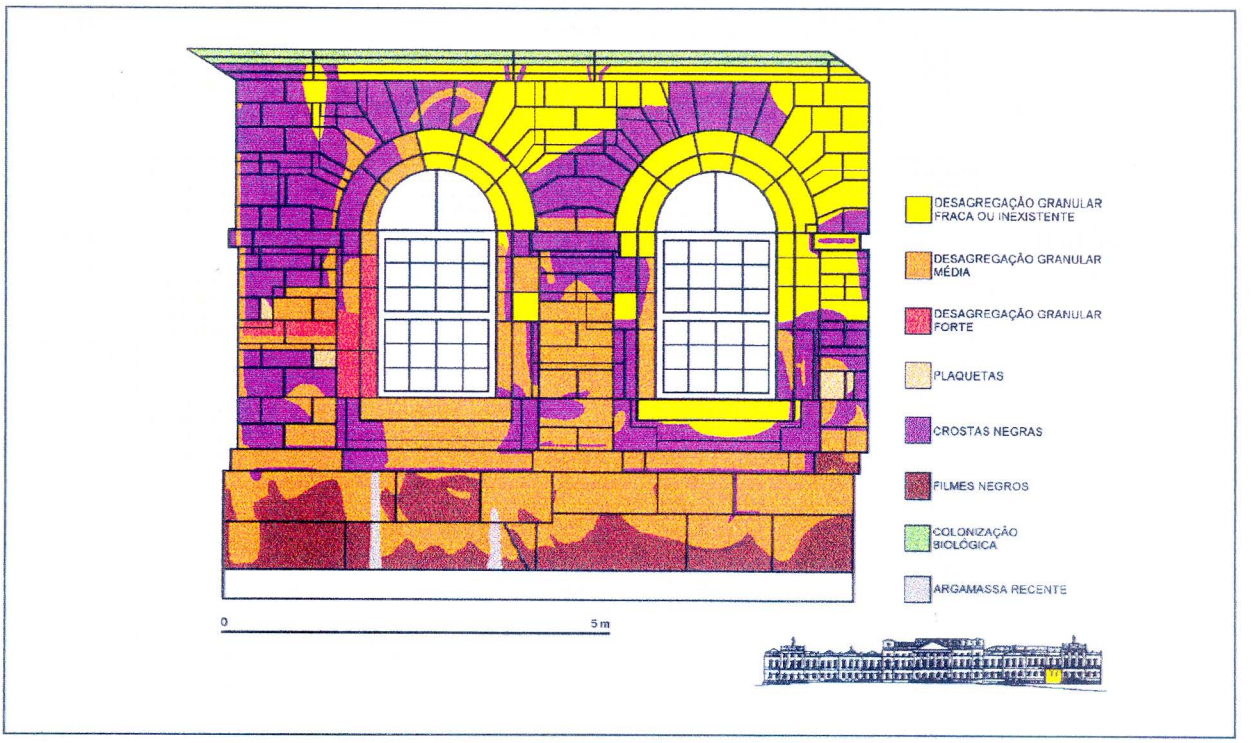

Fig. 3.18 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António.



Fig. 3.19 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António.

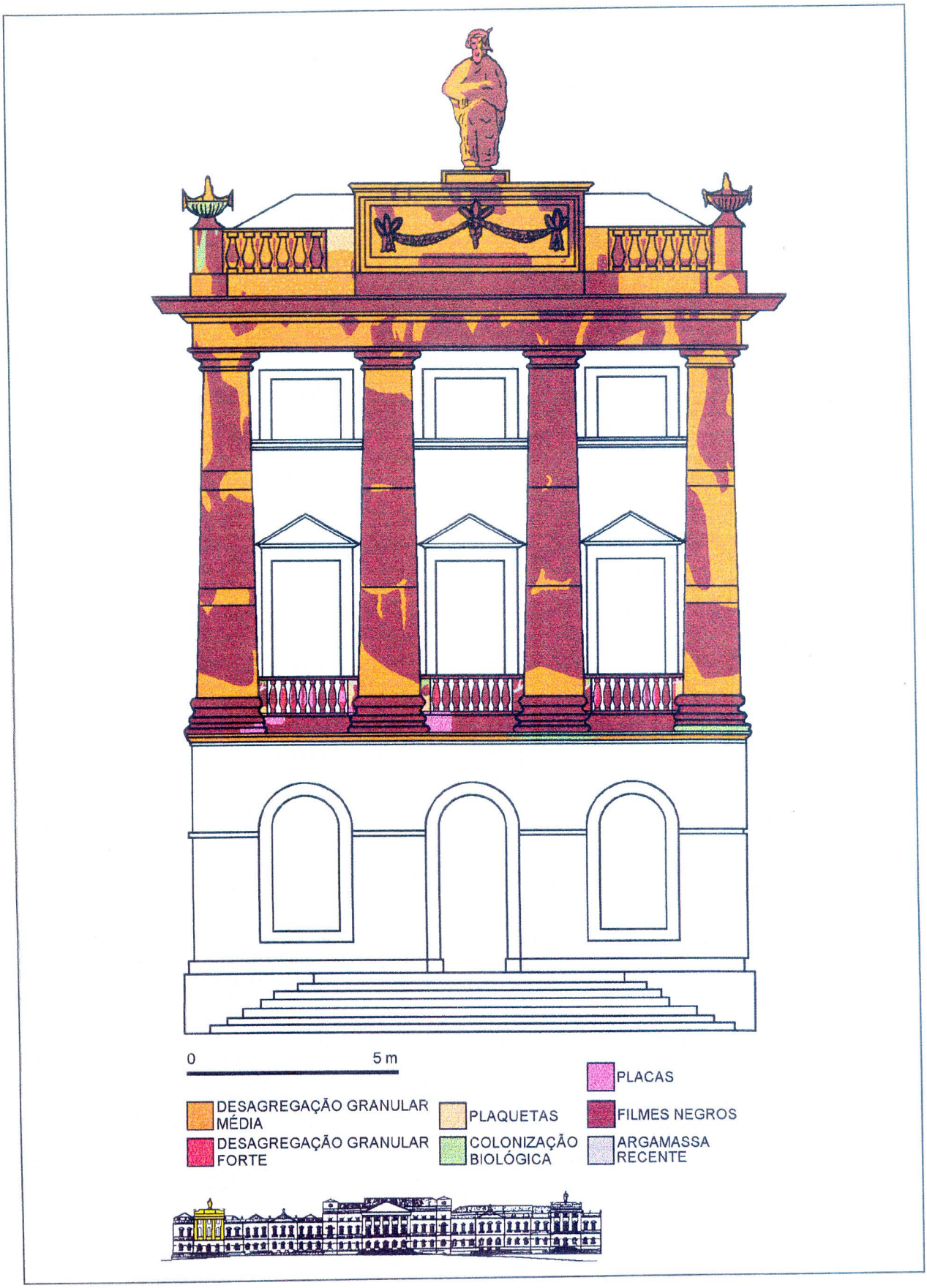

Fig. 3.20 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Este do Hospital de Santo António.

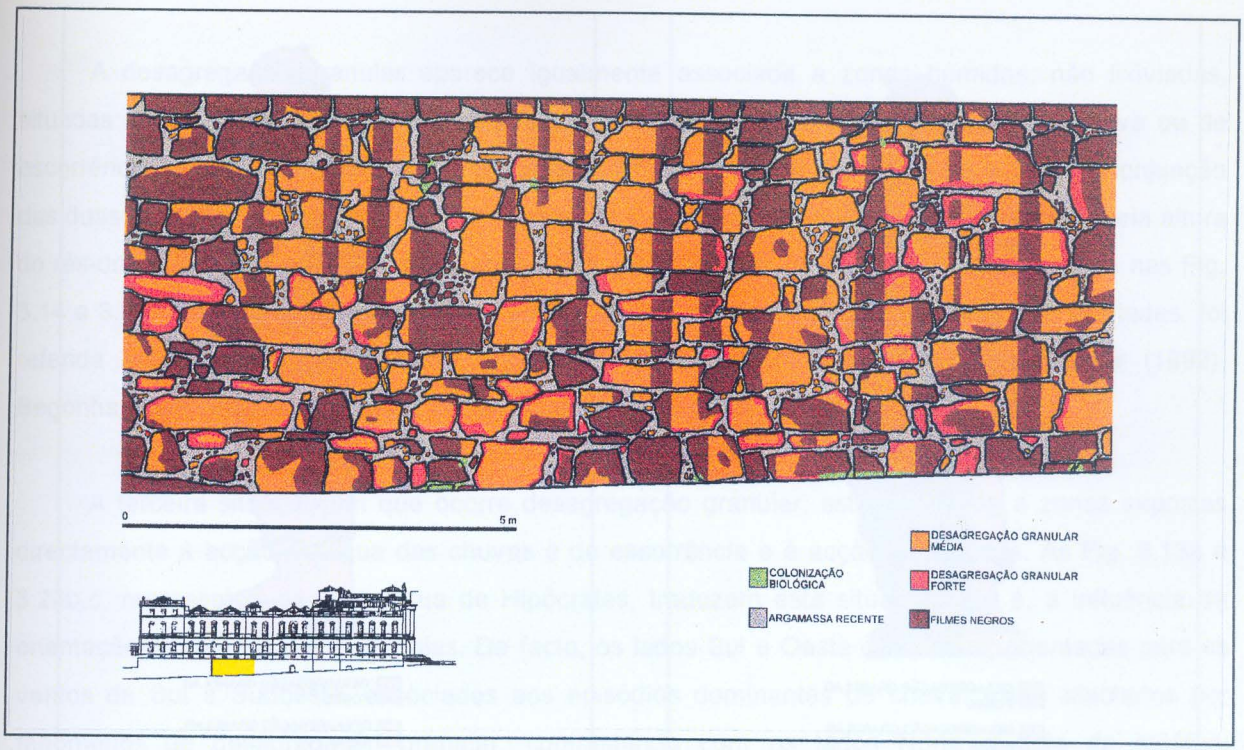

Fig. 3.21 - Cartografia das patologias existentes num sector da fachada Sul do Hospital de Santo António.

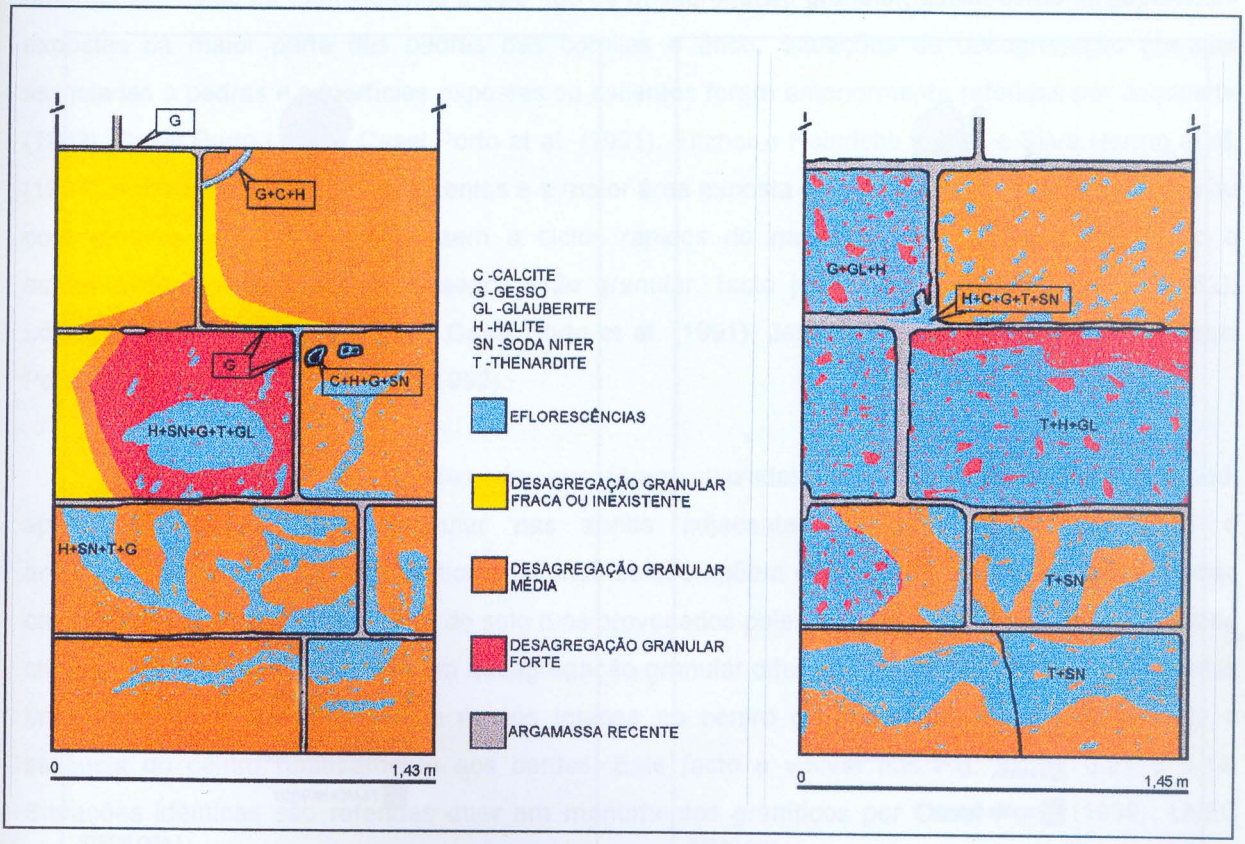

Fig. 3.22 - Cartografia das patologias existentes em duas paredes existentes no bloco de oftalmologia do Hospital de Santo António.



Fig. 3.23 - Cartografia das patologias existentes na estátua de Hipócrates; altura aproximada da estátua igual a 3,75 m (adaptação de desenho da autoria de Luís Aguiar Branco).

A desagregação granular aparece igualmente associada a zonas húmidas, não lixiviadas, situadas sob áreas da cornija onde as juntas abertas permitem o acesso de água da chuva ou de escorrência, possibilitando a sua humidificação, facto bem visível nas Fig. 3.14 a 3.16. A conjunção das duas situações já descritas conduz à presença de uma zona situada sensivelmente a meia altura do rés-do-chão, caracterizada por desagregação granular fraca ou inexistente, bem patente nas Fig. 3.14 a 3.16. A ligação de fenómenos de desagregação granular a zonas húmidas, não lixiviadas, foi referida anteriormente por Zehnder (1979), Jeannette (1992), Jeannette e Hammecker (1992), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994) e Cooper et al. (1993).

A terceira situação em que ocorre desagregação granular, está associada a zonas expostas directamente à acção da água das chuvas e de escorrência e à acção dos ventos. As Fig. 3.13a e 3.23b,c, representativas da estátua de Hipócrates, traduzem esta situação, isto é, a influência da orientação na génese das patologias. De facto, os lados Sul e Oeste da estátua, orientados para os ventos de Sul e Sudoeste, associados aos episódios dominantes de chuva, estão afectados por fenómenos de desagregação granular, contrastando com os lados Norte e Este da estátua, dominantemente recobertos por filmes negros (Fig. 3.23 a, d). Pedras salientes ou com motivos ornamentais estão também sujeitas a este tipo de desagregação granular, assim como as superfícies expostas da maior parte das pedras das cornijas e ático. Situações de desagregação granular associadas a pedras e superfícies expostas ou salientes foram anteriormente referidas por Jeannette (1982), Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1991), Fitzner e Heinrichs (1994) e Silva Hermo et al. (1994), entre outros. A acção dos ventos e a maior área exposta de estátuas e de pedras salientes ou com motivos ornamentais conduzem a ciclos rápidos de molhagem e secagem, acelerando e aumentando a intensidade da desagregação granular, facto já assinalado por Jeannette (1982), López (1988), Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1991), Jeannette e Hammecker (1992), Casal Porto et al. (1992) e Hammecker (1993).

Pedras delimitadas por juntas, em que foram utilizadas argamassas de cimento Portland, apresentam desagregação granular nas zonas adjacentes às argamassas, originando o arredondamento das arestas e vértices. Quando se sobrepõem os efeitos provocados pela ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo e os provocados pela utilização recente de argamassas de cimento Portland, as pedras exibem desagregação granular diferencial, forte nos bordos com perdas importantes de material pétreo e menos intensa no centro da superfície exposta, resultando a saliência do centro relativamente aos bordos. Este facto é visível nas Fig. 3.13b, 3.21 e 3.14. Situações idênticas são referidas quer em monumentos graníticos por Casal Porto (1989), LNEC (1990b), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994), Alves e Sequeira Braga (1993,1994) e Cooper et al. (1993) quer em monumentos construídos em grés siliciosos da Alsácia por Jeannette (1992). Quando a perda de material é muito forte nos bordos das pedras, as argamassas ficam em relevo, aumentando o contraste entre as pedras e as argamassas (fenómeno referido em LNEC (1990b) no

estudo da platibanda do Mosteiro de Santa Clara, em Vila do Conde), podendo mesmo cair devido à falta de base de sustentação por parte das pedras erodidas, situação relativamente frequente nos sectores da fachada Este do Hospital de Santo António representados nas Fig. 3.14 e 3.16. Bernabé et al. (1995) verificaram a situação inversa no interior da Igreja de Saint-Nonna de Penmarc'h, na Bretanha, com erosão diferencial forte no centro das pedras graníticas e inexistente nos bordos junto às argamassas. O papel das argamassas de cimento Portland na origem e/ou aceleração da desagregação granular nas pedras adjacentes será discutido no ponto 3.2.7 do presente capítulo.

No Hospital de Santo António, a desagregação granular é a patologia que afecta maior número de pedras e maior superfície do rés-do-chão das fachadas. Casal Porto et al. (1991) referem que a desagregação granular é a patologia mais difundida na Galiza e Norte de Portugal. No entanto, as condições de poluição atmosférica e urbana no Porto promovem a formação de filmes negros que constituem a patologia dominante nos primeiro e segundo andares do hospital, contribuindo para o aspecto escuro e inestético das fachadas, não só do Hospital de Santo António, mas também da generalidade dos edifícios e monumentos da cidade, não permitindo a predominância da desagregação granular relativamente ao conjunto das restantes formas de deterioração.

A localização das placas nas fachadas de monumentos tem vindo a ser associada a diversas zonas, por vezes antagónicas relativamente à sua orientação e exposição aos agentes atmosféricos, designadamente à chuva.

A presença de placas em zonas baixas, húmidas durante períodos de tempo consideráveis e submetidas à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo é referida por Beaucourt e Jaton (1975), Casal Porto (1989), Bromblet (1989), Casal Porto et al. (1989), Delgado Rodrigues (1991), Casal Porto et al. (1991), Casal Porto et al. (1992), Fitzner e Heinrichs (1994), Rivas Brea et al. (1994) e Silva Hermo et al. (1994). De acordo com LNEC (1990c), Delgado Rodrigues (1991) e Alves e Sequeira Braga (1993, 1994), nas zonas submetidas a ascensão capilar, as placas formam-se abaixo de pedras afectadas por desagregação granular.

Pelo contrário, alguns autores, designadamente Zehnder (1979), Casal Porto (1989), Jeannette (1992) e Hammecker (1993) verificaram, em determinados monumentos, que as placas estão sobretudo associadas às zonas mais expostas à acção directa da chuva, vento e Sol, caracterizadas por ciclos rápidos de molhagem e secagem. Jeannette (1992) refere que a presença de placas está, além disso, ligada a pedras de esquinas que apresentam maior superfície de evaporação, enquanto que Wendler et al. (1990) afirmam que as placas nunca se encontram em zonas abrigadas.

Existem igualmente monumentos em que as placas se formam quer em zonas exteriores expostas quer em zonas exteriores abrigadas (Feddema e Meierding, 1987; Casal Porto, 1989; Alves

e Sequeira Braga, 1993, 1994; Fitzner e Heinrichs, 1994) ou mesmo no interior dos monumentos (Alves e Sequeira Braga, 1993, 1994).

No Hospital de Santo António, as placas não constituem uma das patologias dominantes. O conjunto das áreas onde se manifesta o desenvolvimento de placas é reduzido quando comparado com as áreas afectadas por desagregação granular ou por filmes negros, sendo mesmo inferior às áreas recobertas por crostas negras. As placas aparecem associadas sobretudo a zonas com as seguintes características:

- zonas húmidas, não lixiviadas, localizadas nas áreas mais baixas do rés-do-chão das fachadas, submetidas à acção da ascensão capilar de soluções salinas;
- zonas húmidas, não lixiviadas, localizadas acima de elementos arquitectónicos horizontais;

A maior parte das placas está associada a zonas húmidas não lixiviadas, localizadas nas áreas mais baixas do rés-do-chão das fachadas Este e Oeste, submetidas à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo. (Fig. 3.14 a 3.17). Muitas das placas desta zona são adjacentes a juntas de argamassas de cimento Portland, confirmando as observações realizadas por Jeannette (1992) em monumentos franceses. As placas situam-se na sua maioria entre 1,0 e 2,0 m de altura acima do solo, quer em zonas exteriores não lixiviadas quer em zonas abrigadas sob as arcadas dos corpos intermédios da fachada Este. Estes valores corroboram as alturas de maior ocorrência de placas (0,6 a 2,0 m) encontradas por Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1989), Casal Porto et al. (1991), Casal Porto et al. (1992) e Silva Hermo et al. (1994) em monumentos graníticos de Santiago de Compostela e da Corunha. Nas Fig. 3.14 a 3.16 verifica-se o desenvolvimento preferencial de placas abaixo da zona de desagregação granular mais intensa.

Menor número de placas aparece em zonas de ascensão capilar a partir de elementos arquitectónicos horizontais, como por exemplo a cornija que separa o rés-do-chão do primeiro andar, com formação de placas nos balaústres, balaustradas e colunas dos pórticos hexastilo e tetrastilos da fachada Este (Fig. 3.20), as grandes varandas existentes nos corpos intermédios da fachada Este, o patamar existente entre o muro de suporte e o piso de cantaria em "rústico" da fachada Sul e também os pavimentos situados no interior do monumento. Estas placas formam-se imediatamente acima dos planos arquitectónicos horizontais, podendo, no caso dos balaústres, atingir uma altura de um metro acima da cornija.

As plaquetas são, como já foi indicado anteriormente, uma patologia de transição entre a desagregação granular e as placas.

Formam-se nas zonas húmidas, não lixiviadas, mais baixas das fachadas, sujeitas à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo. Não se localizam abaixo das pedras com placas, podendo formar-se quer ao lado de pedras afectadas por placas ou desagregação granular de intensidade média a forte, quer acima destas. Surgem com um carácter muito pontual.

Numerosos autores, nomeadamente Gomes (1961), Millot e Jeannette (1975), Arnold (1978, 1996), Zehnder (1979), Jeannette (1981, 1982, 1992), Fritz e Jeannette (1981), Amoroso e Fassina (1983), Arnold e Kueng (1985), Arnold e Zehnder (1985), Aires-Barros e Alves (1988), Cooper (1989), Camuffo e Bernardi (1990), Aires-Barros et al. (1990), Aires-Barros (1991a, 1991b, 1994), Amicarelli et al. (1991), Biscontin et al. (1991), Tabasso (1991), Maravelaki et al. (1991), Smith et al. (1991), Nord e Tronner (1991), Del Monte (1992), Fassina (1992, 1994, 1996), Lefèvre (1992), Jeannette e Hammecker (1992, 1993), Mc Gee (1992), Whalley et al. (1992), Böhm (1992), Vergès-Belmin (1992, 1994), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994, 1996a, 1996b), Hammecker (1993), Bannery et al. (1993), Biscontin et al. (1993), Piana (1993), Begonha et al. (1994), Sabbioni (1994), Duffy e Perry (1996), Fassina et al. (1996b), Vicente (1996), Young et al. (1996) e Derbez e Lefèvre (1996), associam a formação de crostas negras a zonas húmidas e protegidas das fachadas, sujeitas a molhagem directa ou indirecta, mas não submetidas a lixiviação por parte das águas de escorrência. As crostas negras formam-se sobre qualquer tipo de material pétreo, quer em rochas carbonatadas como calcários, mármores, travertinos e arenitos calcários, quer em rochas sedimentares siliciosas pouco ou não carbonatadas como os grés da Alsácia, quer ainda em rochas ígneas como granitos e traquitos. Lefèvre (1992) e Selwyn et al. (1996) referem a formação de crostas negras em estátuas de bronze e vigas de madeira. As crostas negras podem, todavia, em alguns casos, formar-se também em zonas expostas à escorrência. Smith et al. (1993) referem que em Budapest as crostas negras cobrem integralmente as fachadas dos edifícios devido aos elevados níveis de poluição atmosférica. Sugerem que a acumulação e fixação dos poluentes sob condições de humidade excede a quantidade de material retirado pela escorrência das águas das chuvas. Um factor que possivelmente contribui para este facto, resulta de a precipitação no Inverno ser dominantemente de neve. Smith et al. (1994) verificaram em experiências conduzidas em Veneza que a sulfatação é possível mesmo em áreas expostas à escorrência, com crescimento de cristais aciculares de gesso sobre as superfícies expostas.

No Hospital de Santo António, a grande maioria das crostas negras está igualmente associada a zonas húmidas abrigadas da chuva directa e não submetidas às águas de escorrência. As crostas negras são bastante mais frequentes nas fachadas voltadas a Este e Norte do que nas viradas a Sul e Oeste, as quais estão expostas aos ventos associados aos principais episódios de precipitação que sopram desses quadrantes. Por este motivo, a maior parte das crostas forma-se nas seguintes áreas:

- sob zonas ou pormenores arquitectónicos salientes relativamente aos planos das fachadas como as cornijas que separam os diversos andares do monumento (Fig. 3.14 a 3.18), as consolas existentes no topo dos pórticos tetrastilos, as escadas em consola que dão acesso ao telhado a partir do corpo central da fachada Este e os peitoris de janelas (Fig. 3.18);
- em zonas recuadas relativamente aos planos das fachadas como os arcos que rodeiam as janelas e portas do rés-do-chão (Fig. 3.14, 3.15, 3.17 e 3.18) e os espaços entre os pseudo-balaústres existentes nas falsas balaustradas.

Menor número de crostas negras forma-se em zonas húmidas, não abrigadas da chuva, mas não submetidas a escorrência. Estas crostas aparecem sobre os planos da fachada Este, em pedras das zonas mais baixas do rés-do-chão sujeitas à humidade resultante da ascensão capilar proveniente do solo e envolvidas por juntas em que foram aplicadas quantidades significativas de argamassas de cimento Portland (Fig. 3.14) ou sobre zonas em que se concentra a humidade devido ao mau funcionamento de tubos de queda.

As crostas negras existentes sob as cornijas, não se formam ao lado das juntas abertas por onde circula a água (zonas sujeitas a desagregação granular de intensidade média ou fraca), mas simetricamente e a alguns centímetros de distância das mesmas (Fig. 3.14 a 3.18). A extensão lateral e vertical destas crostas depende da área no interior da qual a humidade se propaga por capilaridade.

As crostas negras mais notáveis exibem espessura até 5 mm e formas dendríticas típicas, revestindo as faces inferiores das consolas e as superfícies verticais por elas protegidas, existentes quer no topo dos pórticos tetrastilos quer nas escadas em consola que dão acesso ao telhado a partir do edifício central de fachada Este.

Os filmes negros são a patologia dominante nos pisos superiores do Hospital de Santo António (Fig. 3.20), constituindo, a par da desagregação granular, uma das duas patologias com maior expressão neste monumento, aparecendo associados às três seguintes zonas:

- zonas expostas, mas não sujeitas nem à acção directa dos ventos chuvosos de Sul e Sudoeste nem à escorrência;
- zonas expostas directamente à chuva, mas não submetidas à escorrência de regime turbulento;
- zonas mais baixas das fachadas, submetidas ao salpico da chuva a partir do solo.

A primeira situação, relativa a zonas expostas, mas não sujeitas nem à acção directa dos ventos chuvosos de Sul e Sudoeste nem à escorrência, constitui o caso mais frequente de formação

de filmes negros (Fig. 3.20 e 3.23ad). A estátua de Hipócrates revela bem o contraste existente entre os lados da estátua voltados para Este e Norte (Fig. 3.23ad), em que dominam os filmes negros, relativamente aos lados voltados para Sul e Oeste (Fig. 3.23bc), em que domina a desagregação granular de intensidade forte e/ou média.

A segunda situação é exibida pela Fig. 3.21, relativa a um sector do muro de suporte da fachada Sul, em que se formam bandas verticais de filmes negros sob as goteiras. Estas bandas constituem as áreas superficiais que durante períodos mais longos de tempo estão molhadas, permitindo a fixação de partículas de natureza antropogénica e de poeiras do solo. Estão, todavia, submetidas a uma escorrência de tipo não turbulento que conduz à lixiviação total ou quase total dos sais solúveis, não afectando grande parte das partículas depositadas.

Pedras próximas ou em contacto com o solo, revestidas por filmes negros e sujeitas ao salpico da água da chuva, são sobretudo evidentes nas Fig. 3.15, 3.18 e 3.21. Estas pedras, além de permenecerem mais tempo molhadas devido à acção conjunta da ascensão capilar de soluções e aos salpicos das águas da chuva a partir dos solo, estão sujeitas à deposição de grande número de partículas anteriormente depositadas no solo e transportadas pelos salpicos.

Os filmes negros formam-se, portanto, em áreas expostas à chuva, não estando associados nem a zonas afectadas por escorrência forte, com escoamento do tipo turbulento, nem a zonas abrigadas, como foi aliás referido por Begonha e Sequeira Braga (1996a, 1996b). Os filmes negros formam-se aparentemente em zonas não afectadas por desagregação granular, isto é, em zonas não submetidas a perda de material mais ou menos contínua, como foi referido em 3.2.3.

As eflorescências ocorrem no Hospital de Santo António associadas a zonas com as seguintes características:

- zonas inferiores de paredes exteriores de salas aquecidas do rés-do-chão submetidas à ascensão capilar de soluções salinas provenientes do solo;
- zonas inferiores das paredes exteriores da fachada Este, sujeitas a ascensão capilar de soluções provenientes do solo, formando-se sobre juntas preenchidas com argamassas de cimento Portland ou sobre as pedras graníticas no contacto com as referidas argamassas.

As eflorescências são abundantes nas pedras graníticas das paredes exteriores do bloco de Oftalmologia (Fig. 3.22) e da Secretaria do hospital, situadas no rés-do-chão da fachada Este, formando-se até uma altura de 2,3 m acima do nível do solo. As pedras que exibem eflorescências deste tipo, apresentam desagregação granular forte, apresentando-se húmidas devido à ascensão capilar de soluções salinas. As caracterísricas de aquecimento das salas proporcionam condições de

forte evaporação que propiciam a cristalização abundante de sais na superfície das pedras, sendo de realçar a instalação de tubos de aquecimento junto às paredes exteriores do bloco de Oftalmologia que denotam maiores concentrações de eflorescências. As eflorescências que aparecem no exterior da fachada Este (Fig. 3.14) são de reduzida dimensão e estão associadas à utilização de argamassas de cimento Portland, formando-se quer sobre a própria argamassa quer sobre as pedras de granito no contacto com as referidas argamassas. Diversos autores (Gomes, 1961; Arnold, 1976, 1984; Zehnder, 1979; Zehnder e Arnold, 1984; Arnold e Zehnder, 1987, 1989; Bromblet, 1989; Chiari et al., 1991; Jeannette e Hammecker, 1992; Hammecker, 1993; e Alves e Sequeira Braga, 1993, 1994) associam as eflorescências a áreas abrigadas com superfícies enriquecidas por águas percolantes ou aos bordos de zonas molhadas por águas de lixiviação. Referem ainda, que a maior parte das eflorescências aparece ligada a zonas de ascensão capilar de soluções provenientes do solo, tal como sucede nas duas zonas com eflorescências do Hospital de Santo António.

3.2.5 - Estudo petrográfico das patologias

O exame por microscopia óptica de duas amostras que exibiam desagregação granular (P5.9.2 e P5.27) revelou a existência de uma rede porosa muito densa de tipo fissural (Fig. 3.24 a, b, c, d). As fissuras são dos tipos trans, inter e intragranular, atingindo com certa frequência espessuras superiores a 150 μm. O quartzo, a plagioclase e a microclina são os minerais mais afectados pela fissuração. As micas (moscovite e biotite) raramente apresentam sinais de fissuração, mostrando os folhetos unidos uns dos outros. A plagioclase exibe aspectos evidentes de meteorização e a microclina o empoeiramento característico, fenómenos observados na rocha meteorizada compacta e descritos no Capítulo 1. A moscovite não parece estar afectada pela meteorização, apresentando-se a biotite por vezes cloritizada.

Quatro placas (amostras P5.18, P5.20, P5.23 e P5.25) foram observadas no microscópio óptico. Os estados de meteorização dos diversos minerais são idênticos aos exibidos nas amostras de desagregação granular. Todas as amostras de placas mostram igualmente uma rede porosa muito densa do tipo fissural com fissuras dos tipos trans, inter e intragranular. Todavia, a espessura das fissuras é menor do que nas amostras de desagregação granular, raramente atingindo os 115 μm. Os aspectos referidos são apresentados na Fig. 3.24 e,f,g,h. Tal como na desagregação granular, o quartzo, a plagioclase e a microclina são os minerais mais afectados pela fissuração, enquanto que a moscovite e a biotite raramente apresentam sinais de fissuração.

Sob o ponto de vista da microscopia óptica, as amostras de desagregação granular e de placas não evidenciam uma evolução do estado de meteorização química dos minerais relativamente às amostras P1 e P2, consideradas como representativas do estado de meteorização

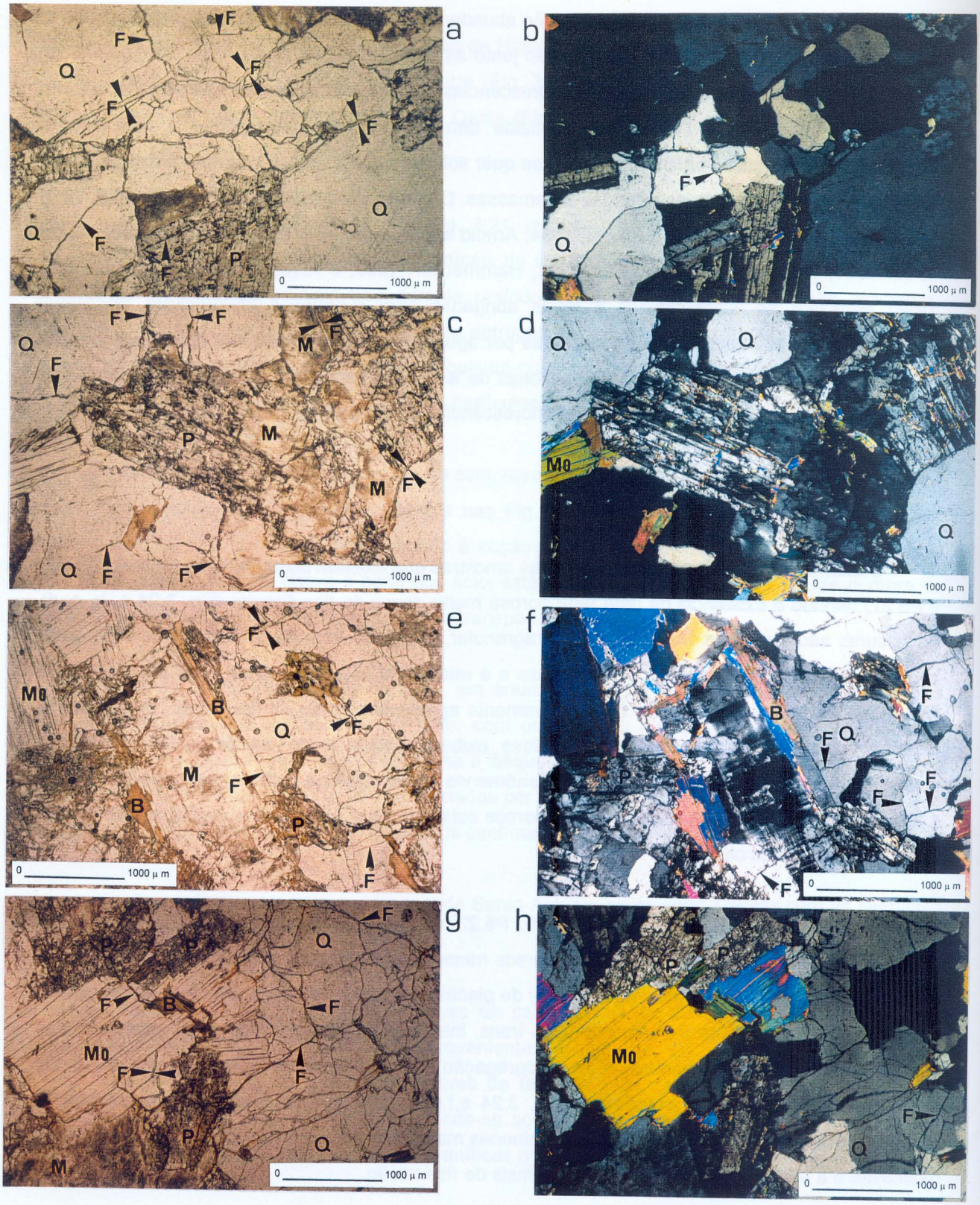

Fig. 3.24 - Aspectos petrográficos da fissuração e do grau de meteorização química da amostra de desagregação granular P5.27 e das amostras de placas P5.18 e P5.25.

P5.27 - (a, c - nicois paralelos; b, d - fotografias correspondentes mas com nicois cruzados); P5.18 - (e - nicois paralelos, f - nicois cruzados); P5.25 - (g - nicois paralelos, h - nicois cruzados); Q-quartzo, P-plagioclase, M-microclina, Mo- moscovite, B-biotite, F-fissuras.

herdado da pedreira. A exposição das pedras do Hospital de Santo António parece conduzir, isso sim, a uma deterioração física do granito do Porto com a consequente formação de uma rede porosa densa e do tipo fissural. Este facto confirma as observações petrográficas efectuadas por Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1989), Casal Porto et al. (1991), Casal Porto et al. (1992) e Rivas Brea et al. (1994) em placas de monumentos graníticos da Galiza.

A formação de placas não depende da orientação dos minerais do granito. Rivas Brea et al. (1994) referem que as fracturas paralelas à superfície das pedras, que originaram o desplacamento do granito orientado utilizado na construção do Mosteiro de San Martìn Pinario em Santiago de Compostela, correm e cortam perpendicularmente os folhetos de biotite, mineral responsável pela orientação desse granito.

A discussão mais pormenorizada da estrutura do meio poroso das placas será abordada no Capítulo 4.

3.2.6 - Estudo mineralógico das patologias

Na análise mineralógica das patologias foram utilizadas a difracção de raios X (DRX-amostra integral e DRX-fracção < 2 μm), a microscopia electrónica de varrimento (MEV-EDS) e a espectrofotometria de infravermelhos (EIV). A DRX-amostra integral foi utilizada em praticamente todas as amostras como técnica de identificação mineralógica de rotina.

3.2.6.1 - Desagregação granular

Com o objectivo de determinar os minerais secundários presentes em amostras de desagregação granular, realizaram-se ensaios de difracção de raios X da fracção < 2 μm em treze amostras (seis da fachada Este e sete da fachada Sul). A caulinite está presente em todas as amostras e a gibsite foi identificada em apenas cinco amostras da fachada Sul. A Fig. 3.25 apresenta os difractogramas relativos às amostras P6.1.1 em que domina a gibsite e a amostra P5.27 em que só foi identificada a caulinite.

A desagregação granular tem sido considerada como resultado da acção de cristalização de sais solúveis próximo da superfície ou no interior das pedras. De acordo com Arnold e Kueng (1985) as experiências em laboratório mostram que todos os sais solúveis produzem deteriorações fortes nos materiais porosos. Vários têm sido os conjuntos de minerais de sais solúveis a quem tem sido atribuída a acção de cristalização que conduz ao desengaste dos grãos, designadamente:

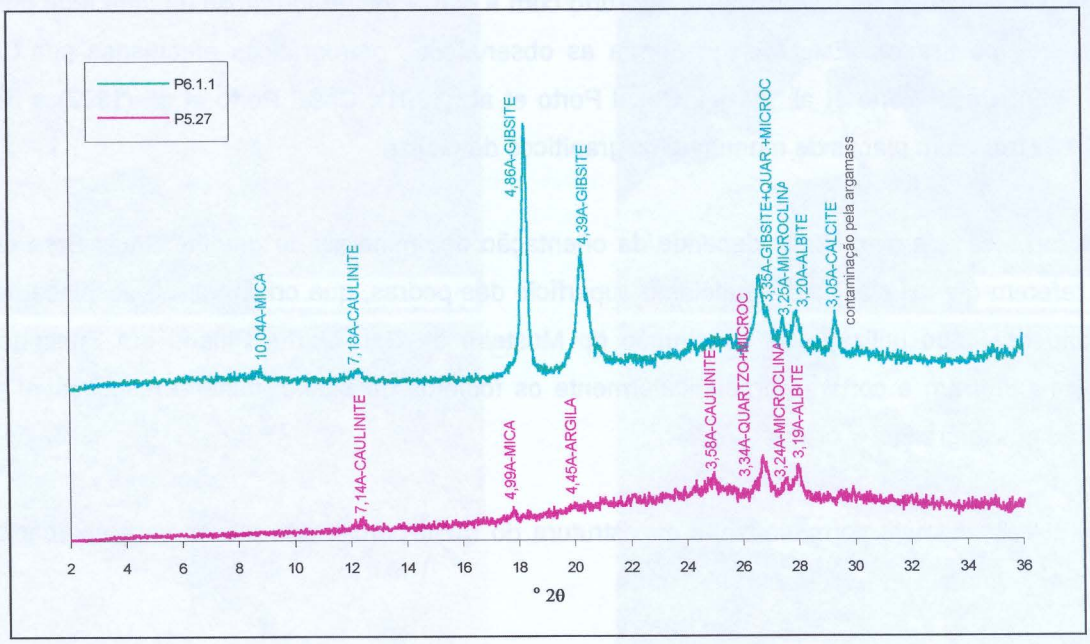

Fig. 3.25 - Difractogramas da fracção < 2 m das amostras de desagregação granular P6.1.1 e P5.27.

- Gesso (Beaucourt, 1975; Sequeira Braga et al., 1993; Cooper et al., 1993; Cravo, 1995; Paviá Santamaría et al., 1996; Jones et al., 1996);
- Gesso + halite (Casal Porto, 1989; Begonha e Sequeira Braga, 1993, 1994; Begonha et al., 1994; Silva Hermo et al., 1996a; Freitas et al., 1997);
- Gesso + halite + thenardite (Hammecker, 1993);
- Gesso + epsomite (Haneef et al., 1991);
- Gesso + epsomite + halite (Vitina et al., 1996);
- Gesso + calcite (Casal Porto, 1989);
- Halite + thenardite + mirabilite + gesso + nitratos (Jeannette, 1980, 1982, 1992);
- Halite + soda niter + thenardite + mirabilite + epsomite + gesso + trona (Laue et al., 1996);
- Halite (Jeannette e Hammecker, 1992; Hammecker, 1993; Mamillan, 1993);
- Halite + gesso + silvite (Hammecker, 1993);
- Halite + calcite + trona + natron (Robert et al., 1996);
- Halite + nitratos (Vergès-Belmin, 1992; Fitzner e Heinrichs, 1994; Delgado Rodrigues, 1996; Silva Hermo et al., 1996b);
- Natron (Bernabé et al., 1995).

No Hospital de Santo António foi realizado o estudo mineralógico dos minerais de sais solúveis presentes em cinquenta e quatro amostras de desagregação granular com diferentes graus de deterioração (trinta e cinco da fachada Este, catorze da fachada Sul e cinco da fachada Norte). Para

o efeito utilizaram-se as técnicas de DRX-amostra integral em todas as amostras, de MEV/EDS em seis amostras (três da fachada Este e três da fachada Sul) e de EIV em treze amostras (oito da fachada Este e cinco da fachada Sul).

O gesso foi identificado por DRX em vinte e cinco amostras da fachada Este e em uma amostra de cada uma das fachadas Sul e Norte. Na Fig. 3.26 são apresentados os difractogramas das amostras de desagregação granular P5.17 (amostra muito deteriorada) e P5.27 (amostra mais deteriorada que a anterior) onde se identificou o gesso pelas reflexões a 7,51-7,57 Å e 3,04 Å. Nenhum outro mineral de sal solúvel foi identificado por DRX devido, ou à sua reduzida quantidade, ou à sobreposição da maior parte ou da totalidade dos principais picos dos minerais de sais solúveis com os picos dos minerais constituintes do granito do Porto. A intensidade da deterioração não parece estar relacionada com a quantidade de gesso presente, como é aliás visível na Fig. 3.26.

Das amostras analisadas por espectrofotometria de infravermelhos (EIV) o gesso foi identificado em seis das sete amostras da fachada Este e em nenhuma das seis amostras da fachada Sul. Na Fig. 3.27, o gesso foi identificado pelos picos de absorção máxima de 3550-3548, 3408, 3253-3245, 1688-1687, 1624-1617, 1152-1144 e 1018-1010 cm^{-1}. Na mesma figura, os picos de 2928-2929, 2858-2859 e 1384-1385 cm^{-1} devem estar relacionados com a presença de matéria orgânica ligada à poluição atmosférica e urbana.

Os sais identificados por MEV-EDS em cada uma das seis amostras analisadas são apresentados no Quadro 3.1 e na Fig. 3.28.

Quadro 3.1 - Minerais de sais solúveis identificados por DRX e por MEV-EDS em seis amostras de desagregação granular.

AMOSTRA	DRX	MEV-EDS
Fachada Este - P5.27	GESSO	GESSO + HALITE + SODA NITER
Fachada Este - P5.47	GESSO	HALITE
Fachada Este - P5.62	—	HALITE
Fachada Sul - P6.8	—	GESSO (uma partícula)
Fachada Sul - P6.10	GESSO	GESSO + SODA NITER
Fachada Sul - P6.20	—	—

A cristalização dos sais dá-se no interior ou próximo da superfície das pedras, originando tensões nas paredes das fissuras da rede porosa, conduzindo à desagregação da rocha e ao desengaste e queda dos grãos. Observaram-se cristais cúbicos de halite em fissuras intergranulares (Fig. 3.28 a,b,c,d) e intragranulares em amostras de desagregação granular do Hospital de Santo António, bem como de gesso (Fig. 3.28 e,f) e soda niter (Fig. 3.28 g,h). No entanto, além do gesso, halite e soda niter, outros minerais de sais solúveis, designadamente a thenardite e a glauberite

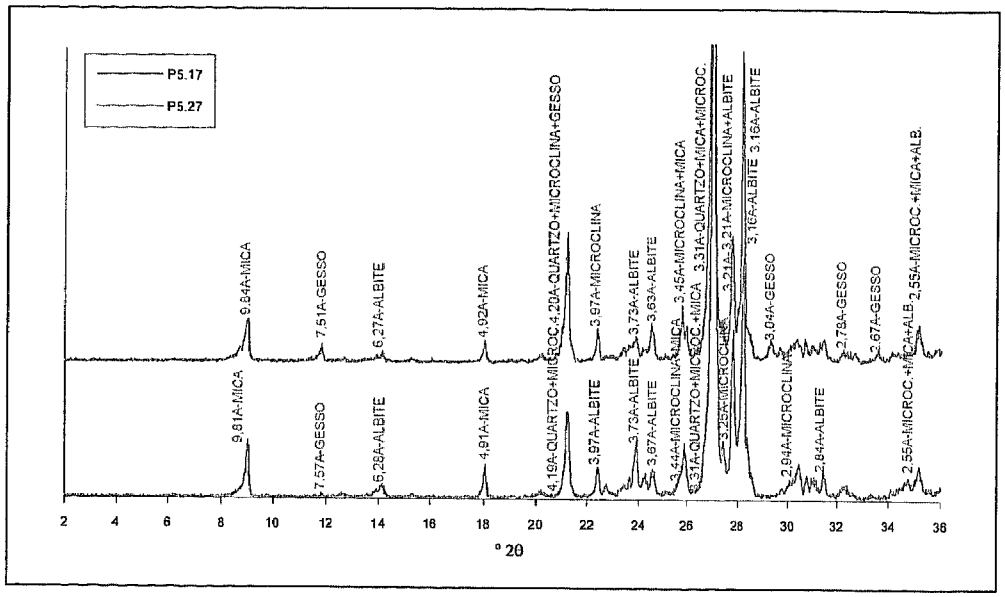

Fig. 3.26 - Difracção de raios X das amostras de desagregação granular P5.17 e P5.27.

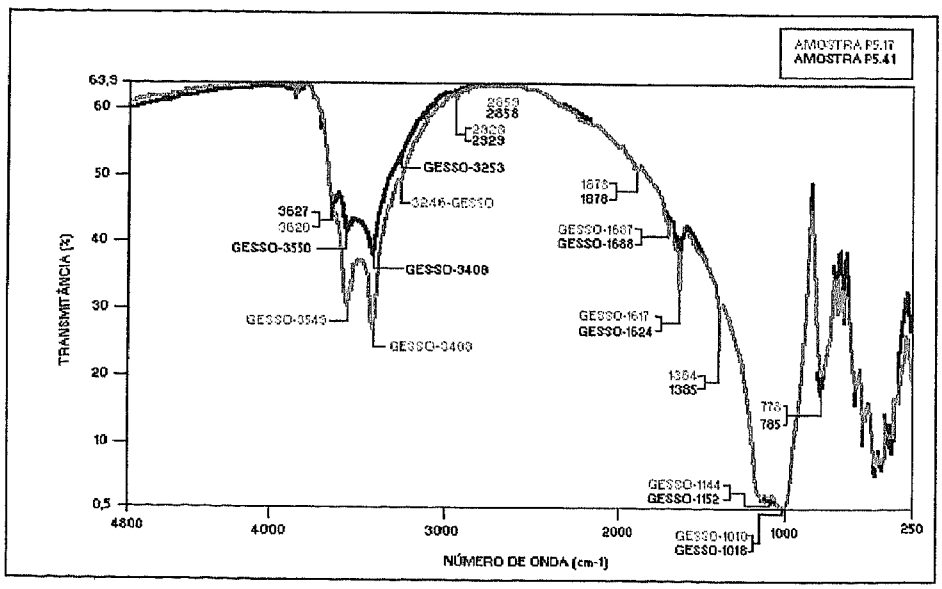

Fig. 3.27 - Resultados das análises por EIV das amostras de desagregação granular P5.17 e P5.41.

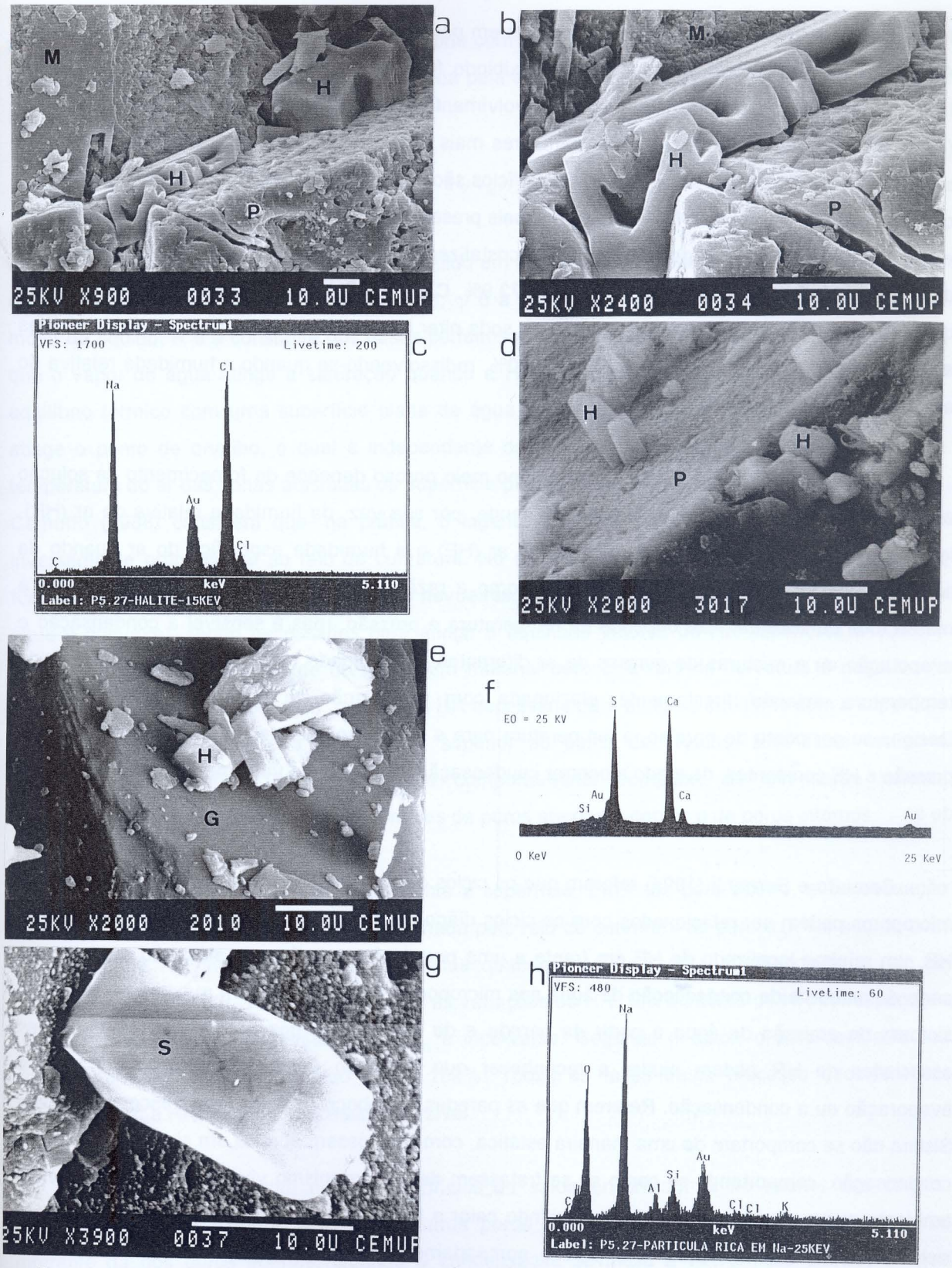

Fig.3.28 - Minerais de sais solúveis observados por MEV-EDS em amostras de desagregação granular.

a) b) c) P5.27 - imagens e espectro de cristais de halite (H) com figuras de dissolução em fissura intergranular existente entre dois cristais de microclina (M) e plagioclase (P); d) P5.62 - cristais cúbicos de halite formados sobre um cristal de plagioclase; e) f) P5.27 - imagem e espectro de cristais de gesso (G) com cubo de halite cristalizado na sua superfície; g) h) P5.27 - imagem e espectro de um cristal de soda niter (S).

foram encontrados em eflorescências existentes em pedras de salas interiores do Hospital de Santo António, sujeitas a aquecimento contínuo e exibindo forte desagregação granular. A estes sais é também atribuída responsabilidade pelo desenvolvimento da desagregação granular. Arnold e Kueng (1985) referem que as desagregações granulares mais fortes localizadas nas zonas mais elevadas sujeitas a ascensão capilar em interiores de edifícios são o resultado da acção de sais não hidratados como a soda niter, o niter e a halite, dois dos quais presentes em amostras de desagregação granular e nas eflorescências do interior do hospital. A cristalização de soda niter a partir de soluções puras dá-se a humidades relativas do ar inferiores a 73,9%. Contudo, Arnold e Zehnder (1988) verificaram que, em salas com aquecimento prolongado, a soda niter cristalizava sob a forma de eflorescências apenas para humidades relativas inferiores a 60%, redissolvendo-se quando a humidade relativa do ar ultrapassava esse valor.

A localização da precipitação de um sal no meio poroso depende do fornecimento da solução e da evaporação. O ritmo de evaporação depende, por sua vez, da humidade relativa do ar (HR), igual à razão entre a humidade específica do ar (HE) e a humidade específica do ar quando da saturação. A humidade específica define-se como a razão entre a massa de vapor de água e a massa total do sistema. Não depende da temperatura e pressão, mas é sensível à condensação e evaporação ou a misturas de massas de ar diferentes. A humidade relativa depende da HE e da temperatura, estando directamente relacionada com a absorção de água nos meios porosos. Designa-se por ponto de orvalho, a temperatura para a qual o volume de ar deve ser arrefecido, a pressão e HE constantes, de modo a ocorrer condensação, dependendo unicamente da HE da massa de ar.

Camuffo e Bernardi (1995) referem que os ciclos de condensação-evaporação no interior dos microporos podem ser relacionados com os ciclos diários de HR. Qualquer que seja a variação de HR, um mínimo localizado de HE em frente a uma parede é um indício de absorção de água por parte da parede e de condensação de água nos microporos, enquanto que um máximo de HE é um sintoma de emissão de água a partir da parede e de evaporação nos microporos. As variações associadas de HR podem ajudar a reconhecer que processo físico está relacionado com a evaporação ou a condensação. Referem que as paredes de reboco pintadas com frescos na Capela Sistina não se comportam de uma maneira estática, como se fossem apenas um simples suporte de condensação, comportando-se como se se tratassem de um organismo vivo que interactua com o ambiente que o envolve, captando ou emitindo calor e humidade com ciclos característicos. Estes ciclos verificam-se em qualquer meio poroso, nomeadamente em paredes de pedra.

O papel da humidade nas superfícies é um domínio de importância vital para a conservação de trabalhos de arte, constituindo um problema muito complexo dependente das características físico-químicas quer do meio poroso e da atmosfera quer do trabalho de arte. A pressão de vapor, p,

de um líquido no interior de um poro em equilíbrio com uma superfície côncava do mesmo líquido de raio, r_m, (raio do menisco) pode ser determinada pela equação de Kelvin que se traduz pela fórmula seguinte:

$$p = p^* e^{(-2\psi V_m / r_m R T)} \quad (3.1)$$

em que p* é a pressão normal de vapor do líquido em equilíbrio com uma superfície líquida plana do mesmo líquido (a 25 °C e pressão de 1 atm), ψ é a tensão superficial do líquido, V_m é o volume molar do líquido, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta. A afirmação de que o vapor de água atinge a saturação quando a HR é igual a 100% só é válida para o ar em equilíbrio térmico com uma superfície plana de água destilada, quando a temperatura do sistema atinge o ponto de orvalho, o qual é independente do grau de saturação do vapor de água e da temperatura do ar das zonas afastadas da superfície plana de água destilada. No caso de água pura, Camuffo (1988) considera que, na prática, o logaritmo da HR em equilíbrio com o menisco é inversamente proporcional ao raio de curvatura. No caso de processos atmosféricos, tais como a formação de pequenas gotas nas núvens e nevoeiros, o raio das partículas é positivo (superfície da água é convexa), sendo necessários para atingir o equilíbrio valores de HR superiores a 100% e temperatura inferior ao ponto de orvalho. Num material poroso, o raio de curvatura é negativo (a superfície do menisco é côncava), pelo que a HR necessária para atingir o equilíbrio com a superfície curva é inferior a 100% e a temperatura superior ao ponto de orvalho. Este facto facilita a condensação. Camuffo (1988) analisou o comportamento complexo de um corpo poroso, considerando inicialmente o caso mais simples de poros abertos e depois o de poros internos.

Poros abertos encontram-se tipicamente à superfície. Em cada poro aberto, a condensação inicia-se para uma HR crítica baixa, determinada pelo raio de curvatura do poro (r_p). De acordo com a equação de Kelvin, a condensação continua quando a HR aumenta, mantendo-se o raio de curvatura do menisco (r_m) em equilíbrio com as variações da HR. Um aumento de HR corresponde a um aumento da água condensada e do r_m e vice-versa. Segundo o autor, o poro-cavidade fica completamente preenchido quando HR = 100%. Todas as fases deste processo decorrem em equilíbrio com a HR, sendo o processo reversível.

Os poros internos com pequenos orifícios de saída encontram-se no interior dos corpos, estando ligados ao exterior através de outros poros ou capilares, comportando-se de maneira diferente da dos poros abertos. Quando a condensação se inicia a HR críticas baixas, a água depositada no pequeno volume do poro reduz o r_m. Quanto menor fôr o r_m, menor é a HR de equilíbrio, pelo que a HR existente de facto no interior da cavidade corresponde a uma sobressaturação, acelerando-se, consequentemente, o processo de condensação. Assim, a HR calculada por meio de r_p na fórmula de Kelvin, isto é HR(r_p), já não é um valor de equilíbrio neutro,

mas um valor crítico de equilíbrio instável que dispara a condensação até ao preenchimento completo do poro. O processo é agora irreversível.

De modo idêntico, a evaporação inicia-se com o aumento de r_m no orifício de saída do poro e prossegue até que toda a água livre se tenha evaporado, com excepção da primeira e segunda camadas moleculares em contacto com a superfície do poro que apresentam uma ligação mais forte do tipo gelo. A evaporação dispara quando a HR excede o valor crítico calculado a partir do raio de curvatura do orifício de saída do poro (r_o). Como esta humidade crítica HR(r_o) é mais baixa do que todos os valores em equilíbrio com as fases intermédias, no decorrer das quais o menisco aumenta o seu raio durante a evaporação, este processo é também acelerado e irreversível.

Estes processos irreversíveis dão origem a ciclos de condensação-evaporação com histerese nítida, dado que a condensação dispara com HR(r_p) e a evaporação com HR(r_o). É claro que HR(r_p) e HR(r_o) não são unicamente dois graus de HR, mas dois intervalos, determinados pelas distribuições de r_p e r_o no material poroso. Este problema é revelado pelas chamadas isotérmicas de adsorção, nas quais a quantidade de água adsorvida é projectada contra a HR. O tipo mais comum caracteriza-se por um intervalo de histerese para HR intermédias, pelo que as zonas extremas da isotérmica de adsorção que correspondem às HR mais baixas e mais altas não são muito dependentes da HR. A zona central, caracterizada pelo intervalo de histerese e pelas maiores variações de quantidade de água adsorvida para pequenas variações de HR, deve ser cuidadosamente evitada para melhor se conservarem os materiais e os objectos de arte. É por este motivo que alguns objectos que permeneceram séculos em ambientes muito secos ou, em alguns casos, muito húmidos, se apresentam muito bem conservados.

Camuffo (1988) analisou ainda o problema da condensação interna que pode ocorrer em meios porosos complexos constituídos por poros com passagens estreitas com diferentes raios. De acordo ainda com a equação de Kelvin, a condensação ocorre primeiro nas cavidades com os raios de curvatura mais pequenos. Quando os orifícios ficam preenchidos com água, permanecem bolsas de ar retidas nos poros, que impossibilitam condensações posteriores. Após o exame dos processos microfísicos intervenientes no interior de cada poro é igualmente importante ver como um material se torna encharcado como resultado de interacções com o ambiente exterior. Condensações internas podem continuar, quando variações ou flutuações de temperatura e/ou pressão atmosférica originam o deslocamento da água no interior das aberturas estreitas dos poros. O excesso de pressão necessário deve ser inversamente proporcional ao raio das aberturas estreitas dos poros. Quando o excesso de pressão é suficiente, "rolhas" de água condensada podem ser empurradas para os poros, ficando retidas no seu interior, ou podem ser forçadas a migrar no meio poroso. A condensação pode prosseguir através destes mecanismos, pelo que a quantidade de água adsorvida é também função da eficiência da bombagem destas variações. Flutuações alternadas de pressão associadas a ventos

tempestuosos são também responsáveis pela penetração em profundidade de água de escorrência da chuva ao longo da superfície de monumentos.

De acordo ainda com Camuffo (1988), a deterioração severa das pedras está relacionada principalmente com a presença de água, mas a quantidade necessária é geralmente maior do que a adsorvida localmente através da condensação. Todavia, uma acção indirecta é possível: a condensação na superfície exterior pode decorrer durante horas e formar gotas que eventualmente originam fios de água que descem pelas paredes. A água recolhida na base da superfície vertical é fornecida por uma área relativamente grande, podendo ser então absorvida por sucção capilar, a qual é muito mais eficaz. Segundo o autor, a sucção capilar ocorre com o deslocamento progressivo da água, o qual não é travado por bolsas de ar retidas nos poros e sistema capilar, excepto em condutas sem orifícios de saída nos quais a pressão capilar é sujeita a uma reacção originada pelo ar retido. A sucção capilar (sobretudo das águas subterrâneas ou das águas das chuvas acumuladas na base das paredes) é, portanto, muito mais eficiente que a condensação na origem de humidade nas paredes.

A humidade relativa do ar interfere igualmente na quantidade de minerais de sais solúveis que cristaliza na superfície e/ou no interior das pedras. Arnold e Zehnder (1987, 1989) referem que soluções salinas iguais sob humidades relativas diferentes produzem quantidades diferentes de eflorescências. A solução submetida a maior humidade relativa do ar produz maior quantidade de eflorescências, sendo menor a quantidade de sal que cristaliza no interior do meio poroso. A solução submetida a menor humidade relativa produz menor quantidade de eflorescências e consequentemente maior quantidade de sal cristaliza no seio do meio poroso, provocando maior deterioração. Um dos agentes que condiciona a humidade relativa do ar é o vento. De facto, o vento não só exerce uma acção erosiva directa sobre as estruturas, estudada por Delgado Rodrigues e Gil Saraiva (1985), em que se desenvolvem coeficientes de pressão que variam desde valores positivos próximos da unidade a valores negativos (sucções) de -1,3 nos cantos entre as faces cuja orientação faz um pequeno ângulo com a direcção do vento, como também diminui a humidade relativa do ar em contacto com a superfície das pedras, incrementando o fluxo de evaporação das soluções e a quantidade de sais que cristalizam no interior da rede porosa, aumentando a deterioração das pedras (Sampaio, 1990; Delgado Rodrigues, 1991).

O crescimento de cristais de sais solúveis em poros origina pressões que conduzem ao decaimento da pedra. De acordo com os mesmos autores as pressões podem ser de três tipos: pressão de crescimento dos cristais (sobretudo a pressão linear de crescimento), pressão de hidratação e pressão por expansão térmica. A pressão linear de crescimento dos cristais é o tipo de solicitação que introduz maiores tensões e portanto maiores deteriorações. A pressão de cristalização pode ser calculada pela equação seguinte proposta por Correns:

$$P = R \times T \times \ln (C / C_s) / V_m \qquad (3.2)$$

em que a pressão de cristalização (P) é directamente proporcional à constante dos gases perfeitos (R), à temperatura absoluta (T) e ao grau de sobressaturação (C / C_s) em que C é a concentração da solução e C_s é a concentração da solução saturada, sendo inversamente proporcional ao volume molar do mineral de sal solúvel (V_m).

Para uma dada temperatura e um determinado grau de sobressaturação, os sais com menores volumes molares são os que registam maiores pressões de cristalização. No Quadro 3.2 são apresentados os pesos específicos, as massas e volumes molares de alguns dos minerais de sais solúveis presentes em monumentos.

Quadro 3.2 - Pesos específicos, massas e volumes molares de alguns minerais de sais solúveis presentes em monumentos.

MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	MASSA MOLAR (g/mol)	PESO ESPECÍFICO (g/cm^3)	VOLUME MOLAR V_m (cm^3/mol)
HALITE	$NaCl$	58,44	2,16	27,06
CALCITE	$CaCO_3$	100,09	2,72	36,80
SODA NITER	$NaNO_3$	84,99	2,29	37,11
ANIDRITE	$CaSO_4$	136,14	2,94	46,31
NITER	KNO_3	101,11	2,12	47,69
THENARDITE	Na_2SO_4	142,04	2,68	53,00
GESSO	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172,17	2,32	74,21
GLAUBERITE	$Na_2Ca(SO_4)_2$	278,18	2,78	100,06
APTITALITE	$NaK_3(SO_4)_2$	332,42	2,65	125,44
SINGENITE	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	328,42	2,60	126,32
EPSOMITE	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246,44	1,75	140,82
MIRABILITE	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	322,19	1,48	217,70
ETRINGITE	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	1255,12	1,78	705,12

Hammecker (1993) e Fassina et al. (1996a), atendendo unicamente à expressão (3.2) e aos valores dos volumes molares apresentados no Quadro 3.2, concluem que a halite é o sal que possui a pressão de cristalização mais forte, sendo potencialmente o sal que provoca as desagregações granulares mais devastadoras nas rochas onde precipita. Hammecker (1993) conclui ainda que:

- os minerais anidros têm pressões de cristalização nitidamente superiores aos minerais hidratados correspondentes, facto bem evidente na thenardite e mirabilite;
- se bem que as cristalizações do niter e da calcite não sejam normalmente responsáveis por qualquer fenómeno de degradação, as pressões de cristalização desenvolvidas são elevadas e mesmo superiores às da thenardite e mirabilite que originam, no entanto, fortes degradações;

- de entre os minerais sulfatados hidratados e, portanto, de entre os que têm maior probabilidade de se formarem, o gesso é o que apresenta pressões de cristalização mais fortes. Apesar de a sua pressão de cristalização ser nitidamente inferior à da halite, o gesso, em consequência de se formar em muito maior quantidade que a halite, é o mineral de sais solúveis que maiores prejuízos causa nos monumentos.

Além disso, Weber et al. (1996) e Camuffo (1996) referem que a solubilidade do gesso aumenta fortemente com a presença de cloretos e/ou nitratos de sódio, potássio ou magnésio. Para humidades relativas superiores a 75%, a halite dissolve-se. A solubilidade do gesso na solução aquosa de cloreto de sódio inicia-se para humidade relativa de 75%, aumentando até aos 90%. Como a solubilidade do gesso é máxima para a humidade relativa de 90%, cada aumento ou diminuição da humidade relativa conduz à precipitação de alguns cristais de gesso.

Hammecker (1993) refere que, como se pode constatar nas pedras dos monumentos, não é possível explicar, exclusivamente com as pressões de cristalização, o efeito francamente destrutivo ligado à cristalização da mirabilite e thenardite.

A deterioração provocada pelos sais solúveis depende das pressões exercidas no interior da rede porosa e da sua maior ou menor facilidade de dissolução e cristalização. Os minerais que introduzem maiores forças de cristalização no Hospital de Santo António são, por ordem decrescente, a halite, a soda niter, a thenardite e o gesso. A maior parte das transformações dos sais e dos seus agregados, incluindo o envelhecimento e a hidratação - desidratação, resultam segundo Arnold e Zehnder (1985) da dissolução e recristalização parcial ou total dos cristais de sais solúveis. A dissolução ocorre se uma solução subsaturada de determinada origem é fornecida aos cristais de sais ou se a solubilidade, dependente da temperatura, aumenta por variação de temperatura. A humidade pode ser fornecida pela chuva, pelo solo e por condensação. Se estão presentes sais higroscópicos, o que normalmente é o caso, a água condensa-se nas superfícies dos cristais para concentrações de vapor de água bem abaixo do ponto de orvalho do ar ambiente. Em salas, a água do ar e das paredes produz a dissolução - recristalização periódica ou sasonal dos sais solúveis. Nestes casos as variações de humidade são, em grande parte, devidas ao aquecimento das salas. Os ciclos de dissolução - recristalização originam deteriorações periódicas que podem ter efeitos desastrosos nas pedras. Todavia, os ciclos de dissolução e cristalização são muito mais frequentes no caso da soda niter, halite e thenardite do que no gesso, mineral muito menos solúvel. Para iguais variações de temperatura, de humidade relativa do ar ou do grau de humidade da pedra, o gesso, após cristalização no interior da rede porosa da pedra, só dificilmente volta a dissolver-se e recristalizar, contrariamente ao que sucede com a soda niter, a halite e a thenardite. A presença destes três últimos minerais, mesmo que em quantidades diminutas como é usual nas amostras que exibem desagregação granular, é particularmente nefasta como referem Hammecker (1993) e Warke

e Smith (1994). Os dois últimos autores verificaram, em ensaios de imersão de provetes de granito de Mourne em soluções de sulfato de sódio e de cloreto de sódio, que as deteriorações provocadas pelas soluções de cloreto de sódio eram muito superiores às provocadas pelas soluções de sulfato de sódio, cristalizando a halite em microfracturas no quartzo e feldspatos e nos planos de clivagem da biotite. Estudos de caracterização microclimática no interior de diversos monumentos com vista à determinação da frequência e importância dos ciclos de deliquescência e cristalização da halite, thenardite e nitrocalcite ($Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) foram realizados por Aires-Barros e Maurício (1995b, 1996) e Aires-Barros (1996).

O fenómeno de hidratação - desidratação do sulfato de sódio e da desagregação granular a ele asssociada, foi estudado por Arnold e Zehnder (1985), Charola e Weber (1992), Mc Mahon et al. (1992) e Doehne (1994), entre outros. Verificaram que a hidratação da thenardite é muito mais lenta que a desidratação da mirabilite para velocidades iguais de variação de humidade. A mirabilite divide-se sob a forma de agregados submicrónicos durante a secagem. Ciclos subsequentes de hidratação - desidratação tornam a estrutura salina altamente porosa e com elevada superfície específica, sendo constituída por partículas submicrónicas, desde que a dissolução da mirabilite em água líquida seja impedida. A formação das partículas submicrónicas durante a desidratação da mirabilite, não resulta de velocidades de desidratação rápidas, já que o mesmo fenómeno foi observado independentemente da velocidade de desidratação. Este comportamento pode, segundo os autores, explicar a razão pela qual o sulfato de sódio parece ser muito mais prejudicial após vários ciclos de secagem - molhagem. A separação em pequenas partículas permite a penetração mais profunda do vapor de água e da água líquida no sulfato de sódio, aumentando substancialmente a velocidade de adsorção de água no sal após vários ciclos. A separação em pequenas partículas poderá ainda desempenhar um papel na penetração do sulfato de sódio nos microporos, dando-se o transporte por flutuação de partículas sólidas nos filmes de solução ou por precipitação directa a partir das soluções. A estrutura altamente porosa e de grande superfície específica que se desenvolve após ciclos de humidade que atravessam a linha fronteira dos campos de estabilidade da thenardite - mirabilite parece resultar numa estrutura que ocupa volumes idênticos em ambas as fases cristalinas. Um aumento de volume registado num cristal individual devido à sua hidratação é, em grande parte, acomodado pelos espaços vazios disponíveis entre os pequenos cristais. A natureza granular fina e o aspecto frágil da estrutura sugere que os ciclos de humidade da thenardite - mirabilite não deverão desempenhar um papel tão importante na desagregação granular como o resultante da cristalização rápida da mirabilite a partir de uma solução sobressaturada, contrariamente ao pressuposto nas normas NP 1378 (1976) e ASTM C88 (1981).

Steiger (1996) e Steiger e Zeunert (1996) referem que os sistemas salinos com interesse (constituídos por misturas de sais solúveis) diferem muito em termos das suas características físicas e químicas dos sistemas constituídos por um único sal solúvel. O conceito de humidades de

saturação de um sal individual não se aplica às misturas de sais. As humidades relativas de deliquescência dos sais num sistema salino são inferiores às obtidas de soluções com um único sal.

A presença de estruturas de thenardite altamente porosas e de elevada superfície específica em eflorescências e, que também contêm halite, localizadas em salas do Hospital de Santo António será abordada posteriormente no ponto 3.2.6.6 referente às eflorescências.

Arnold e Zehnder (1987,1989) e Zehnder e Arnold (1989) verificaram que os cristais, que se desenvolvem em poros, mostram hábitos cristalinos muito compactos, exibindo morfologia idêntica à dos cristais que constituem as crostas formadas sobre a superfície dos substratos, concluindo que o crescimento dos cristais no interior dos poros deverá processar-se dentro do filme de solução que recobre os poros. Baseando-se em observações efectuadas a partir da cristalização da soda niter e de outros sais em produtos cerâmicos de alta porosidade (30%) e em rebocos de cal pintados com frescos, propuseram um modelo de evolução do crescimento dos cristais de sais solúveis no interior dos poros (considerando-o aplicável a todos os materiais moderadamente porosos e à maior parte dos sais solúveis) formado pelas seguintes quatro fases:

1ª fase - os cristais de sais formam-se sobretudo em poros com tamanhos entre 1 e 10 μm. Poros mais pequenos e cavidades maiores permanecem preferencialmente vazios. Arnold e Zehnder (1987,1989) e Zehnder e Arnold (1989) supõem que este facto resulta da distribuição da solução tal como é concebida a partir do processo de secagem de um material poroso, isto é, a água evapora-se em primeiro lugar nas cavidades grandes, a partir das quais retrocede sucessivamente para as mais pequenas. Assim, os cristais crescem favoravelmente nos poros maiores que contactam com os canais vazios de evaporação, sendo fornecidos pela solução existente nos poros vizinhos mais pequenos. Estes cristais com hábitos idiomórficos e com formas de equilíbrio correspondem aos cristais que crescem imersos num filme de solução de onde se formam as crostas granulares que serão discutidas em 3.2.6.4. Os autores assumem portanto que os poros, nesta fase e neste lugar em particular, estão em grande parte preenchidos por uma solução saturada ou sobressaturada.

2ª fase - os cristais ultrapassam em tamanho as dimensões dos poros e prolongam-se para outros poros. Formam agregados com aspecto vidrado, recobrindo parcialmente a superfície das cavidades maiores. Dado o tamanho dos poros ter sido excedido pelos cristais, pressupõem o desenvolvimento de importantes pressões nas paredes das cavidades, resultando em tensões de tracção normais à superfície exterior do material. Como resultado, estas forças conduzem à rotura das estruturas, principalmente sob a forma de fissuras paralelas à superfície exterior ao longo de uma zona onde os poros que foram preenchidos por cristais de sais estão muito próximos e, preferencialmente, nos pontos onde a coesão do material é reduzida, isto é, descontinuidades, interfaces com leitos de pinturas, micas e fissuras pré-existentes.

3ª fase - a cristalização concentra-se em fissuras porque a evaporação é acelerada ao longo da estrutura que se vai abrindo e alargando. Desde que os cristais estejam totalmente cobertos e haja fornecimento da solução, continuam a crescer isometricamente. No entanto, à medida que a fissura se expande e que a evaporação excede o fornecimento de solução, a solução retira-se para as superfícies das fissuras. Neste momento a solução só é fornecida por um ou dois lados da fissura, pelo que os cristais crescem com hábito colunar. Esta estrutura é comparável, nas rochas, aos veios com fibras normais às superfícies. Os cristais ao crescerem a partir da base, exercem forças nas paredes das fissuras suficientemente grandes para as alargarem. Esta fase refere-se à fase 3 da sequência de cristalização na superfície do substrato, quando se formam as crostas fibrosas, cuja evolução será abordada no ponto 3.2.6.4.

4ª fase - à medida que as fissuras se alargam e a solução se retira, as áreas de contacto dos cristais com a solução vão-se reduzindo e, como consequência, o crescimento colunar transforma-se em crescimento de cristais com forma de pêlo, enquanto o fornecimento de solução se reduz e o substrato seca. Cristais com a forma de pêlo continuam a crescer enquanto a sua extremidade de crescimento de mantiver em contacto com a solução. Os pêlos são capazes de levantar lascas, leitos de tinta e crostas que tenham sido destacados previamente.

Pode concluir-se que a desagregação granular está sistematicamente ligada à presença de sais muito solúveis como a halite, a soda niter e a thenardite. Estes sais precipitam sob elevadas concentrações, o que implica fortes concentrações das soluções naturais por evaporação. Consequentemente, no momento de cristalização destes sais não resta senão pouca quantidade de solução na rede porosa da rocha que se encontra então largamente dessaturada. É nos poros mais finos, em particular nas interligações e nos estreitamentos, que se retiram os meniscos de líquido onde precipitam os sais mais solúveis, desenvolvendo-se pressões de cristalização muito fortes que conduzem ao desengaste dos grãos. A diferença de solubilidade dos sais determina, neste caso, a posição de cristalização no seio da rede porosa à escala microscópica; os sais mais solúveis como a halite, a soda niter e a thenardite, ainda que menos abundantes que o gesso, cristalizam na pedra nos pontos de contacto entre os grãos, onde provocam fortes deteriorações, enquanto que o gesso, muito menos solúvel, precipita em fases anteriores de evaporação em poros de maiores dimensões, não introduzindo tensões significativas nas paredes da rede porosa. Por este motivo a quantidade de gesso presente nas amostras não é proporcional à intensidade da desagregação granular, tal como verificado nas análises por DRX.

Além dos minerais de sais solúveis referidos anteriormente, foram ainda observadas e analisadas por MEV-EDS cinzas volantes de superfície lisa ricas em Si e Al nas amostras P5.62, P6.8 e P6.20. Nas amostras P6.8 e P6.20 foram ainda observadas respectivamente cinzas volantes de superfície lisa, ricas em Si e Ti, e cinzas volantes porosas, ricas em C e S. O número de cinzas

volantes é porém reduzido quando comparado com o existente nas amostras de crostas e filmes negros. A origem e composição das diversas cinzas volantes será discutida no Capítulo 5 relativo ao impacte da poluição atmosférica nos monumentos. Na amostra P5.27 observaram-se cristais de moscovite com os folhetos afastados, entre os quais foram identificadas partículas de caulinite. A gibsite foi identificada na amostra P6.10.

3.2.6.2 - Placas

Com o objectivo de determinar os minerais secundários presentes em amostras de placas, realizaram-se ensaios de difracção de raios X da fracção < 2 μm em doze amostras (cinco da fachada Este, uma da fachada Sul e seis da fachada Oeste). A caulinite está presente em todas as amostras, a gibsite foi identificada em apenas duas amostras (uma da fachada Sul e uma da fachada Oeste) e a clorite também somente em duas amostras (uma da fachada Este e uma da fachada Sul).

A formação de placas é atribuída à cristalização de minerais de sais solúveis no interior das pedras num plano paralelo à superfície exterior das mesmas. São os seguintes, os conjuntos de minerais de sais solúveis a que tem sido atribuída a responsabilidade de formação das placas:

- Gesso (Beaucourt, 1975; Beaucourt e Jaton, 1975; Zehnder, 1979; Jeannette, 1981, 1982, 1992; Casal Porto, 1989; Casal Porto et al., 1989; Wendler et al., 1990; LNEC, 1990a; Chiari et al., 1991; Casal Porto et al., 1991; Delgado Rodrigues, 1991; Colella et al., 1991; Casal Porto et al., 1992; Jeannette e Hammecker, 1993; Begonha e Sequeira Braga, 1993, 1994; Hammecker, 1993; Alves e Sequeira Braga, 1993, 1994, 1996; Fitzner e Heinrichs, 1994; Rivas Brea et al., 1994; Silva Hermo et al., 1994; Silva Hermo et al., 1996b);
- Gesso + thenardite (Bromblet, 1989)

No Hospital de Santo António foi realizado o estudo de identificação dos minerais de sais solúveis presentes em quarenta e oito amostras de placas e/ou material pulverulento existente entre a face interior da placa e a superfície da pedra, de onde a placa se destacou (trinta e três da fachada Este, uma da fachada Sul, duas da fachada Norte, dez da fachada Oeste e duas do interior do hospital). Para o efeito, utilizaram-se as técnicas de DRX-amostra integral em todas as amostras, de EIV em três placas (uma de cada uma das fachadas Este, Sul e Oeste) e duas amostras de material pulverulento (uma de cada uma das fachadas Este e Oeste) e de MEV-EDS em cinco placas (quatro da fachada Este uma da fachada Oeste) e duas amostras de material pulverulento (uma da fachada Oeste e uma amostra do interior do monumento).

O gesso foi identificado por DRX em dezasseis das vinte e oito amostras de placas das diferentes fachadas e do interior, em treze das dezasseis amostras de material pulverulento e em duas das quatro amostras que englobavam placas e material pulverulento, conforme é apresentado no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 - Número de amostras por fachada em que foi identificado o gesso por DRX.

ÁREA	PLACAS		MATERIAL PULVERULENTO		PLACAS+MATERIAL PULVERULENTO	
	NÚMERO DE AMOSTRAS ANALISADAS	NÚMERO DE AMOSTRAS COM GESSO	NÚMERO DE AMOSTRAS ANALISADAS	NÚMERO DE AMOSTRAS COM GESSO	NÚMERO DE AMOSTRAS ANALISADAS	NÚMERO DE AMOSTRAS COM GESSO
FACHADA ESTE	20	13	10	8	3	2
FACHADA SUL	1	1	0	0	0	0
FACHADA NORTE	1	1	1	1	0	0
FACHADA OESTE	5	1	4	3	1	0
INTERIOR DO HOSPITAL	1	0	1	1	0	0
TOTAL	28	16	16	13	4	2

O gesso aparece em maior quantidade no material pulverulento do que na placa correspondente, como é mostrado na Fig. 3.29. Num número significativo de placas, doze em vinte e oito, o gesso não foi sequer identificado por DRX.

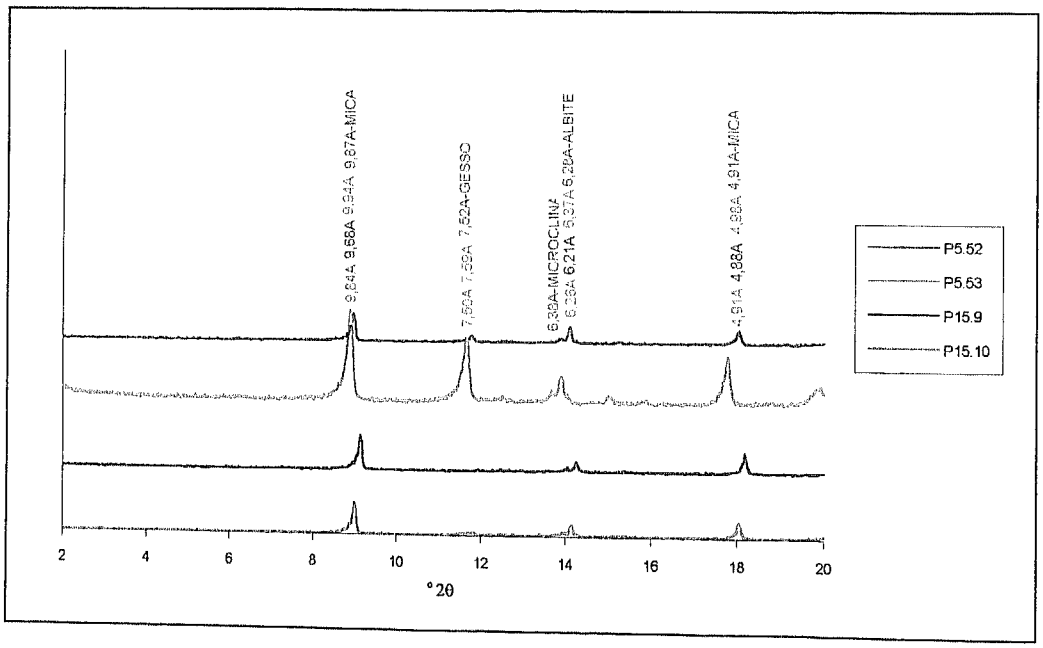

Fig. 3.29 - Difracção de raios X de amostras das placas P5.52 e P15.9 e dos correspondentes materiais pulverulentos P5.53 e P15.10.

Das cinco amostras analisadas por espectrofotometria de infravermelhos, o gesso foi identificado na placa da fachada Sul e nas duas amostras de material pulverulento. Estes resultados

confirmam a concentração de gesso no material pulverulento relativamente às placas, como havia sido verificado através da análise por DRX.

Os sais identificados por MEV-EDS em cada uma das sete amostras analisadas são apresentados no Quadro 3.4 e na Fig. 3.30.

Quadro 3.4 - Minerais de sais solúveis identificados por DRX e por MEV-EDS em sete amostras de placas e de material pulverulento.

AMOSTRA	DRX	MEV-EDS
Fachada Este - P5.18 - (face exterior da placa)	GESSO	GESSO
Fachada Este - P5.20 - (face exterior da placa)	----	----
Fachada Este - P5.20 - (face interior da placa)	----	GESSO
Fachada Este - P5.25 - (face exterior da placa)	----	----
Fachada Este - P5.25 - (face interior da placa)	----	GESSO
Fachada Este - P5.52 - (face interior da placa)	GESSO	GESSO + HALITE
Fachada Oeste - P15.9 - (face exterior da placa)	GESSO	----
Fachada Oeste - P15.9 - (face interior da placa)	GESSO	----
Fachada Oeste - P15.10 - (material pulverulento)	GESSO	GESSO
Interior do hospital - P5.93 - (material pulverulento)	GESSO	GESSO + HALITE

O gesso é o mineral de sais solúveis dominante, aparecendo por vezes em grande quantidade na face interior das placas (Fig. 3.30 a,b,c) e no material pulverulento. O gesso aparece sob a forma típica de cristais monoclínicos tabulares (Fig. 3.30 d), de agregados radiais (Fig. 3.30 c) ou de pequenos cristais tabulares que, ao cristalizarem entre os folhetos de cristais de moscovite (Fig. 3.30 e) ou de biotite, levam ao seu afastamento. Na face exterior das placas, o gesso normalmente não cristaliza ou, quando tal sucede, é sempre em quantidades bastante reduzidas. Na face interna das placas ou no material pulverulento aparece, por vezes, a halite, sempre em quantidade diminuta relativamente à do gesso, surgindo frequentemente com formas de dissolução características (Fig. 3.30 f). A microscopia electrónica de varrimento permitiu também a observação e análise de cinzas volantes esféricas de superfície lisa, ricas em Si e Al (Fig. 3.30 g) e de cinzas volantes mais ou menos esféricas de superfície porosa, ricas em C e S (Fig. 3.30 h). O número de cinzas dos dois tipos é maior na face externa das placas do que na face interna. A quantidade de cinzas volantes, embora bastante maior do que a observada nas amostras de desagregação granular, é muito menor do que a existente nas crostas negras. Em relação aos filmes negros, a quantidade de cinzas de superfície porosa é superior nas placas, mas a de cinzas de superfície lisa é menor. A origem e o papel desenvolvido por estas cinzas será discutido no Capítulo 5. Na placa P5.52, recolhida sob a arcada em local protegido da chuva, a quantidade de gesso é máxima de entre as amostras de placas observadas por MEV-EDS e o número de cinzas volantes muito menor do que o de qualquer das outras amostras.

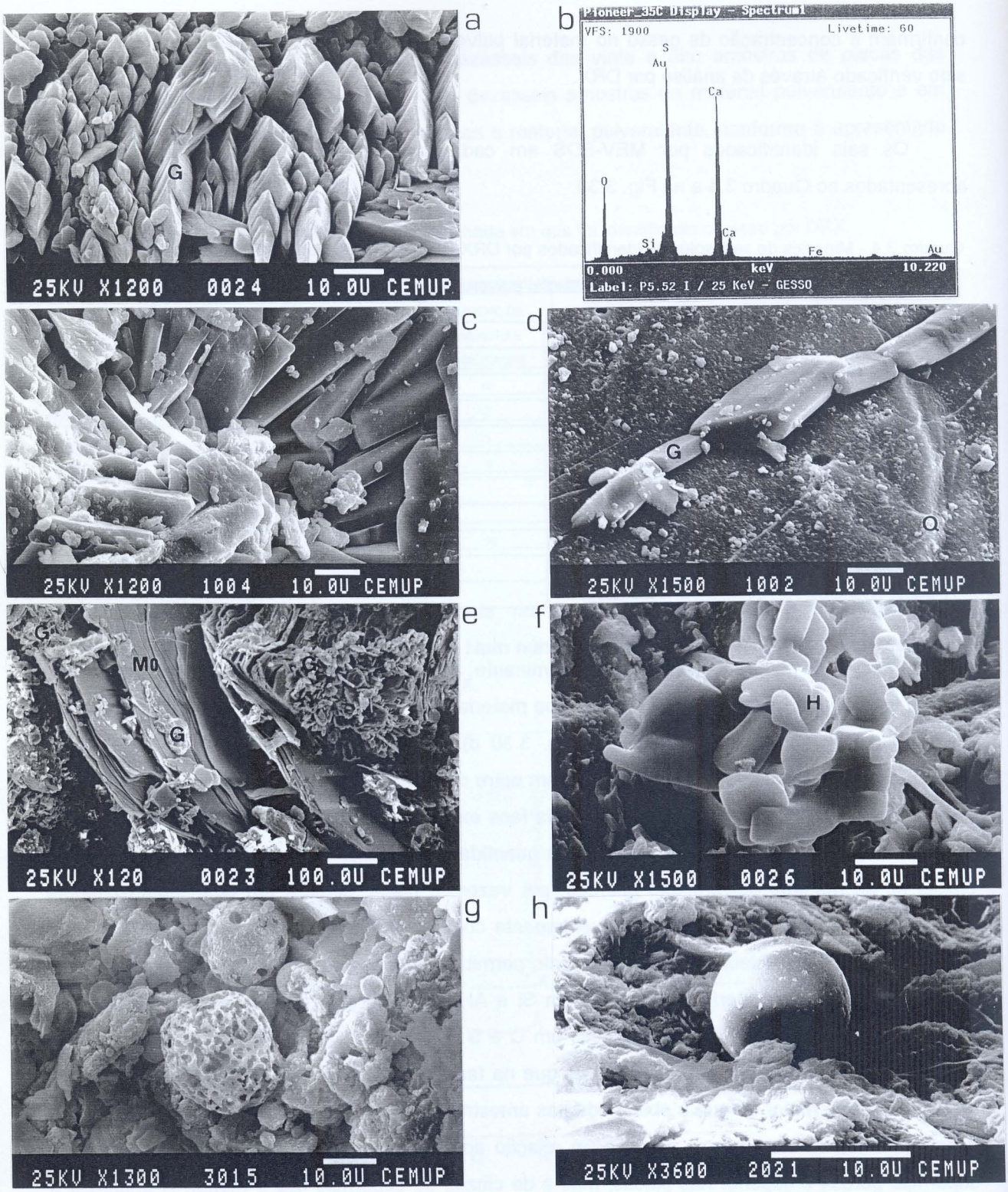

Fig. 3.30 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de placas e de material pulverulento.

a) b) imagem e espectro de cristais de gesso (G) formados na face interna da placa P5.52; c) agregado radial de cristais de gesso sobre microclina na amostra de material pulverulento P15.10; d) cristais monoclínicos típicos de gesso formados sobre quartzo (Q) na amostra P15.10; e) cristalização de pequenos cristais tabulares de gesso entre os folhetos de um cristal de moscovite (Mo) na face interior da placa P5.52; f) halite (H) com formas de dissolução características, cristalizada sobre gesso na face interior da placa P5.52; g) cinzas volantes de superfície porosa, ricas em C e S e cinzas volantes de superfície lisa, ricas em Si e Al, depositadas na face exterior da placa P5.25; h) cinza volante de superfície lisa, rica em Si e Al, depositada na face interior da placa P5.25.

Embora a formação de placas esteja associada, conforme os monumentos, a áreas com orientação e exposição diversas relativamente aos agentes atmosféricos, por vezes mesmo antagónicas, conforme foi referido no ponto 3.2.4, o papel primordial do gesso na génese das placas é hoje unanimemente aceite por todos os investigadores. Segundo Hammecker (1993), as placas formam-se em zonas de forte evaporação de água, que atinge de início a superfície da pedra, retirando-se depois para o seu interior, até ao local onde o fornecimento das soluções salinas está em equilíbrio em relação às perdas de água por evaporação. Neste local, o gesso cristaliza em grande quantidade, originando tensões sobre a rocha responsáveis pelo destacamento da placa relativamente à pedra. De acordo com o autor, o gesso constitui, no interior das placas, um cimento que colmata a rede porosa, provocando na base das mesmas a desagregação da rocha. Explica esta repartição do gesso pelos resultados de simulação do balanço hídrico. Quando a alimentação capilar da superfície da pedra não compensa o fluxo da evaporação, os sais precipitam no interior da rocha. A distância de equilíbrio hídrico pode variar de alguns milímetros a alguns centímetros sob a superfície, função das condições de alimentação e evaporação. Como o gesso é pouco solúvel (4,73 g / l a 25 °C), cristaliza antes da posição de equilíbrio ser atingida, pelo que os meniscos ao se retirarem, deixam atrás de si um rasto de gesso desde a superfície. Quando a posição de equilíbrio entre os fluxos de evaporação e de alimentação capilar é atingida, o gesso cristaliza em grande quantidade, preenchendo toda a rede porosa e fazendo rebentar a rocha nesse local. Hammecker (1993) explica, assim, a espessura constante de uma placa sobre toda a superfície de uma pedra. Além disso, como o gesso é muito pouco solúvel, pode precipitar na solução durante a fase de retirada dos meniscos, quando ela ainda ocupa os poros de maiores dimensões, dispondo de todo o espaço para cristalizar sem exercer pressão sobre as paredes das fissuras.

No Hospital de Santo António, a quantidade de gesso precipitada durante a fase de retirada dos meniscos é pequena, como o mostram os resultados obtidos por DRX, EIV e MEV-EDS nas amostras de placas. A intensidade de evaporação deverá ser bastante forte, assim como o fornecimento capilar das soluções salinas, como aliás será demonstrado no Capítulo 4, pelo que a posição de equilíbrio entre os fluxos de evaporação e alimentação deverá ser atingida a pequena profundidade relativamente à superfície da pedra, razão por que a grande maioria das placas não ultrapassa os 3 a 5 mm de espessura. Nas zonas de ascensão capilar, as placas concentram-se entre 1 e 2 m de altura, abaixo da zona de desagregação granular mais intensa situada entre 2,5 e 3,9 m de altura. Este facto deve-se à diferença de solubilidades dos minerais de sais solúveis que precipitam nas zonas de cada uma das duas patologias a partir das soluções salinas. Durante a ascensão das soluções por capilaridade, o gesso, mineral pouco solúvel, precipita primeiro, concentrando-se nas áreas mais baixas das fachadas, onde se formam as placas, abaixo das zonas onde precipitam minerais muito mais solúveis como a halite, a soda niter e a thenardite que provocam o desengaste dos grãos e a desagregação granular das pedras. Algumas placas formam-se por vezes lado a lado com a desagregação granular de intensidade média, podendo, inclusive,

afectar pontos distintos da mesma pedra. Este facto, não se deve, obviamente, a diferentes condições de exposição ou orientação aos agentes atmosféricos, mas a características diferentes da rede porosa das pedras. Os valores de porosidade, obtidos no Capítulo 2 em provetes cilíndricos de pedras afectadas por desagregação granular ou por placas, apontam para a existência, nas pedras afectadas por placas, de maiores valores de porosidade e de maiores constrastes entre os valores de porosidade medidos à superfície e em profundidade, relativamente aos valores correspondentes medidos nas pedras afectadas por desagregação granular. A desagregação granular observada sob a forma de material pulverulento na base das placas deverá ser ampliada pela acção da cristalização da halite, presente em algumas amostras de material pulverulento e cujo efeito destructivo foi discutido no ponto 3.2.6.1.

No que concerne à evolução das placas, Jeannette (1992) refere que, de início, estas se desenvolvem na bordadura das juntas, evoluindo através dum descolamento progressivo em direcção ao centro da pedra, até à sua queda, seguindo-se o fenómeno da desagregação granular na zona onde a placa caiu, a qual se apresenta mais ou menos protegida da acção directa das chuvas. Fitzner e Heinrichs (1994) observaram, nos arenitos utilizados na construção de Petra, o desenvolvimento de sucessivas gerações de placas após a queda da primeira geração. A primeira geração é composta por placas compactas. Depois da sua queda, ocorrem novas gerações de placas cada vez menos espessas que as da geração anterior. Nas novas placas cristalizam sais não só na base, mas também no seu interior, pelo que apresentam frequentemente ligações fracas ou inexistentes entre os grãos. Após a queda da última geração de placas, formam-se plaquetas que, depois de caírem, são substituídas pelo aparecimento de desagregação granular.

No Hospital de Santo António, muitas placas formam-se realmente na bordadura das juntas (Fig. 3.13 c), desenvolvendo-se em direcção ao centro das pedras, não se tendo contudo observado mais do que uma geração de placas no mesmo local. As placas são em geral de pequena espessura (média de 4,5 mm), mas muito compactas. Após a sua queda, a pedra é afectada por desagregação granular, facto que também havia sido referido anteriormente por Begonha e Sequeira Braga (1993).

3.2.6.3 - Plaquetas

Tal como no caso das placas, as plaquetas estão associadas à cristalização de minerais de sais pouco solúveis, nomeadamente o gesso, no interior da rede porosa das rochas, segundo planos paralelos à superfície exterior das pedras.

No Hospital de Santo António foi realizado o estudo mineralógico dos minerais de sais solúveis presentes nas duas amostras de plaquetas, recolhidas na fachada Este (P5.117) e na fachada Sul

(P6.11). As duas amostras foram analisadas por DRX-amostra integral. O gesso só foi identificado na amostra P5.117, constituindo o único mineral de sais solúveis detectado por esta técnica.

Relativamente à génese das placas e da desagregação granular, as plaquetas deverão estar relacionadas com um processo de formação intermédio. Antes de se atingir a superfície de equilíbrio entre os fluxos de alimentação de solução e o de evaporação, a retirada dos meniscos das soluções em direcção ao interior da pedra, conduz à precipitação de uma quantidade de gesso que deverá ser maior do que a da fase correspondente de formação das placas. A quantidade de gesso deverá ser tal, que contrariamente ao que se passa nas placas, não só colmatará a rede porosa da rocha, mas também produzirá tensões no interior da rede, obrigando ao empolamento e queda das plaquetas formadas nos pontos de maior precipitação de gesso, originando as "crateras" características na superfície das pedras afectadas por plaquetas.

É provável a existência nas plaquetas de minerais de sais muito solúveis como por exemplo a halite e a soda niter, mas como nenhuma das amostras foi observada por MEV-EDS, não foi possível confirmar esta hipótese. A presença de sais muito solúveis poderá explicar o desengaste de muitos dos grãos das plaquetas, dificultando a demarcação do domínio da desagregação granular forte do das plaquetas.

De acordo com Fitzner e Heinrichs (1994), após a queda das plaquetas, desenvolve-se o processo de formação da desagregação granular das pedras, facto observado em alguns silhares do Hospital de Santo António.

3.2.6.4 - Crostas negras

Foi realizado no Hospital de Santo António o estudo dos minerais de sais solúveis presentes em vinte e cinco amostras de crostas negras (vinte e uma da fachada Este, uma da fachada Sul e três da fachada Norte). Utilizaram-se para o efeito as técnicas de DRX-amostra integral em todas as amostras com excepção de três da fachada Este, de EIV em seis crostas negras (cinco da fachada Este e uma da fachada Sul) e de MEV-EDS em doze amostras (onze da fachada Este e uma da fachada Sul).

O gesso foi identificado pelas três técnicas usadas em todas as vinte e cinco amostras. Em determinados casos, os dados obtidos por DRX mostram que o gesso é o mineral dominante, ultrapassando os silicatos provenientes do granito do Porto e das poeiras que se depositaram na superfície da crosta negra (Fig. 3.31). De acordo com Millot e Jeannette (1975), a percentagem de gesso, calculada por DRX, nas crostas negras formadas nos grés da Catedral de Estrasburgo varia

entre 10 e 30%, podendo atingir os 40%. Nenhum outro mineral de sais solúveis foi identificado por DRX ou EIV nas crostas negras do Hospital de Santo António.

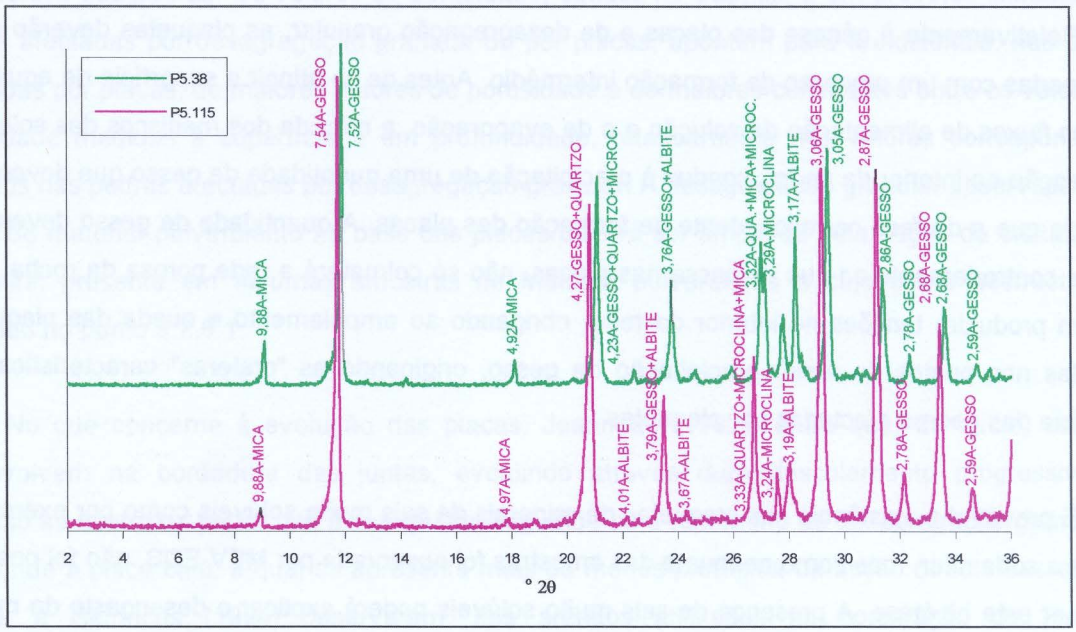

Fig. 3.31 - Difracção de raios X das amostras de crostas negras P5.38 e P5.115.

A análise por EIV indicou, além do gesso e dos silicatos do granito, a presença de compostos orgânicos em quantidade apreciável, como se pode verificar na Fig. 3.32 pelos picos de absorção máxima de 2923, 2859, 2232-2231, 2119 e 1386-1385 cm^{-1}. De salientar que os picos a 2232-2231 e a 2119 cm^{-1} aparecem exclusivamente nas amostras de crostas negras, não tendo sido detectados nem nos outos tipos de patologias (desagregação granular, placas e filmes negros) nem na base das crostas.

As observações e análises efectuadas por MEV-EDS confirmaram a presença nas treze amostras estudadas de grande quantidade de gesso e de cinzas volantes esféricas de superfície porosa e de superfície lisa, o que está de acordo com as observações e resultados referidos por grande número de autores, designadamente Fassina et al. (1976), Zehnder (1979), Del Monte et al. (1981), Jeannette (1981, 1982, 1992), Fritz e Jeannette (1981), Amoroso e Fassina (1983), Del Monte et al. (1984b), Arnold e Kueng (1985), Arnold e Zehnder (1985, 1989), Del Monte e Sabbioni (1987), Aires-Barros e Alves (1988), Cooper (1989), Gauri et al. (1989), Camuffo e Bernardi (1990), Aires-Barros et al. (1990), Sampaio (1990), Aires-Barros (1991a, 1991b, 1994), Amicarelli et al. (1991), Bacci et al. (1991), Ausset et al. (1991), Biscontin et al. (1991), Tabasso (1991), Smith et al. (1991), Nord e Tronner (1991), Schiavon (1991, 1996), Del Monte (1992), Fassina (1992, 1994, 1996), Lefèvre (1992), Jeannette e Hammecker (1992), Mc Gee (1992), Whalley et al. (1992), Sequeira Braga et al. (1993), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994, 1996a, 1996b), Hammecker (1993), Bannery et al. (1993), Biscontin et al. (1993), Smith et al. (1993), Piana (1993), Lefèvre e Bougrain-

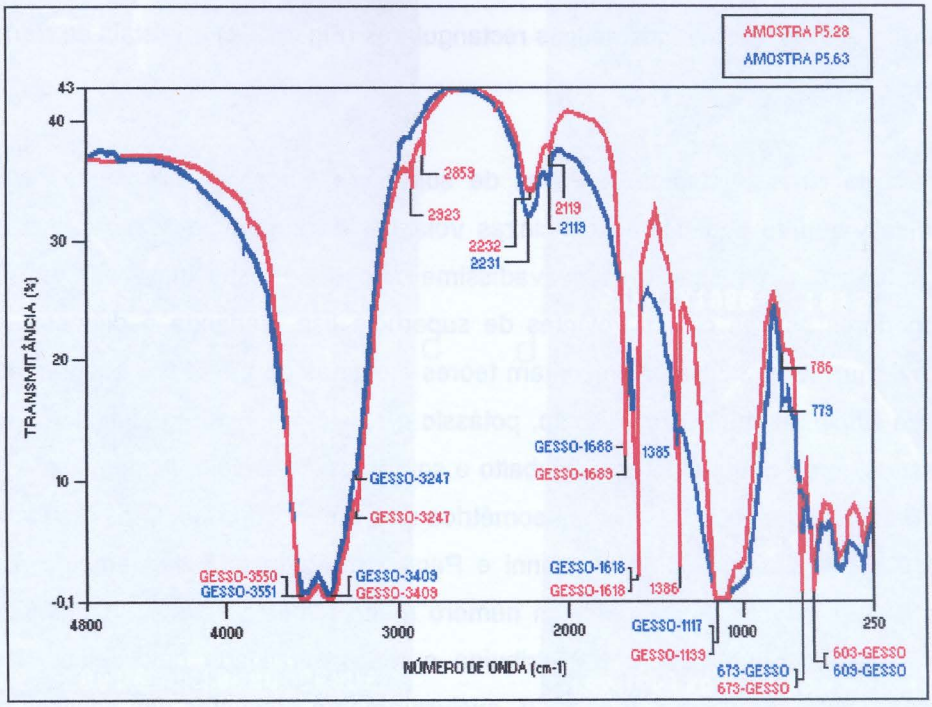

Fig. 3.32 - Resultados das análises por EIV das amostras de crostas negras P5.28 e P5.63.

Dubourg (1993), Fassina e Rossetti (1994), Vergès-Belmin (1994), Sabbioni (1994), Smith et al. (1994), Schiavon et al. (1994), Arnold (1996), Fassina et al. (1996b), Vicente (1996), Sequeira Braga et al. (1996), Young et al. (1996) e Derbez e Lefèvre (1996), em amostras de crostas negras formadas sobre diversos tipos de rochas em numerosos monumentos. Os hábitos cristalinos exibidos pelo gesso nas crostas negras são os seguintes:

- cristais de hábito tabular típico (Jeannette, 1981; Arnold, 1984; Arnold e Kueng, 1985; Smith et al., 1991; Fassina, 1992, 1994; Begonha e Sequeira Braga, 1993, 1996a,1996b);
- cristais de estrutura lamelar semelhante a rosas do deserto (Amoroso e Fassina, 1983; Ausset et al., 1991; Lefèvre, 1992; Fassina, 1992, 1994; Begonha e Sequeira Braga, 1993, 1996a, 1996b; Derbez e Lefèvre, 1996);
- cristais aciculares (Jeannette, 1981; Fassina, 1992, 1994; Whalley et al., 1992; Fassina e Rossetti, 1994; Schiavon, 1996);
- cristais isométricos perfeitos (Begonha e Sequeira Braga, 1993, 1996a, 1996b);
- cristais pseudo-hexagonais (Fassina, 1992, 1994);
- cristais em forma de ponta de lança (Ausset et al., 1991; Derbez e Lefèvre, 1996).

No Hospital de Santo António as crostas negras exibem cristais de gesso com todos os hábitos acima referidos. Na Fig. 3.33 são apresentados alguns desses aspectos, designadamente cristais perfeitos isométricos (Fig. 3.33a), cristais lamelares idêntidos a rosas do deserto de faces por vezes

arredondadas (Fig. 3.33b), cristais prismáticos rectangulares (Fig. 3.33c) e cristais de forma pseudo-hexagonal (Fig. 3.33d).

O número de cinzas volantes esféricas de superfície porosa é, em muitas amostras do hospital, significativamente superior ao de cinzas volantes de superfície lisa. As cinzas volantes porosas, de natureza carbonosa e de elevadíssima superfície específica, são em média de dimensões superiores às das cinzas volantes de superfície lisa, variando o diâmetro de apenas alguns micra a 68 μm (Fig. 3.33 e). Apresentam teores elevados de enxofre e maiores ou menores percentagens de silício, alumínio, ferro, sódio, potássio e cálcio, contendo quantitativos apreciáveis de metais pesados como o níquel, crómio, cobalto e sobretudo o vanádio. A quantidade de enxofre relativamente à do cálcio é superior à estequeométrica do gesso, confirmando os resultados obtidos por Fassina (1992) na Basílica de S. Giovanni e Paolo em Veneza. Relativamente às restantes patologias, as crostas negras apresentam um número muito maior de cinzas volantes porosas de natureza carbonosa, às quais poderá ser atribuída a responsabilidade pelos picos de absorção máxima de 2232-2231 e 2119 cm^{-1} (Fig. 3.32), exclusivamente presentes nas análises por EIV da parte superficial das amostras de crostas negras.

As cinzas volantes de superfície lisa ou um pouco rugosa não são todas da mesma natureza. A grande maioria apresenta forma esférica e superfície lisa, assemelhando-se a esferas de vidro. São constituídas por silício e alumínio e maiores ou menores teores de ferro, potássio, sódio e cálcio, apresentando quantitativos significativos de alguns metais pesados como o níquel, cobalto, crómio, vanádio e sobretudo o arsénio. Número muito inferior de cinzas volantes esféricas apresenta uma composição muito diferente da anterior. Foram de facto identificadas cinzas volantes de superfície lisa ou um pouco rugosa ricas em ferro, ou titânio ou em cálcio. A discussão sobre a origem dos diversos tipos de cinzas volantes será apresentada posteriormente no Capítulo 5.

Além do gesso e das cinzas volantes, foram ainda observadas por MEV-EDS partículas de natureza silicatada constituintes das poeiras das ruas, partículas ricas em ferro e outras constituídas essencialmente por carbono. Na base da crosta negra P5.38 foi identificada a halite sob a forma de cristais cúbicos ou aciculares entre os folhetos de cristais de moscovite e alguns cristais de calcite entre os folhetos de um cristal de biotite na base da crosta negra P5.115 (Fig. 3.33 g). Na base da crosta negra P5.8 e das crostas negras P5.38 e P5.115 observou-se a cristalização de gesso, respectivamente entre os folhetos de cristais de biotite (Fig. 3.33 h) e de moscovite. A cristalização de gesso, halite e de calcite entre os folhetos das micas, com o seu consequente afastamento, poderá explicar os fenómenos de desagregação granular da película superficial das pedras graníticas situada sob as crostas.

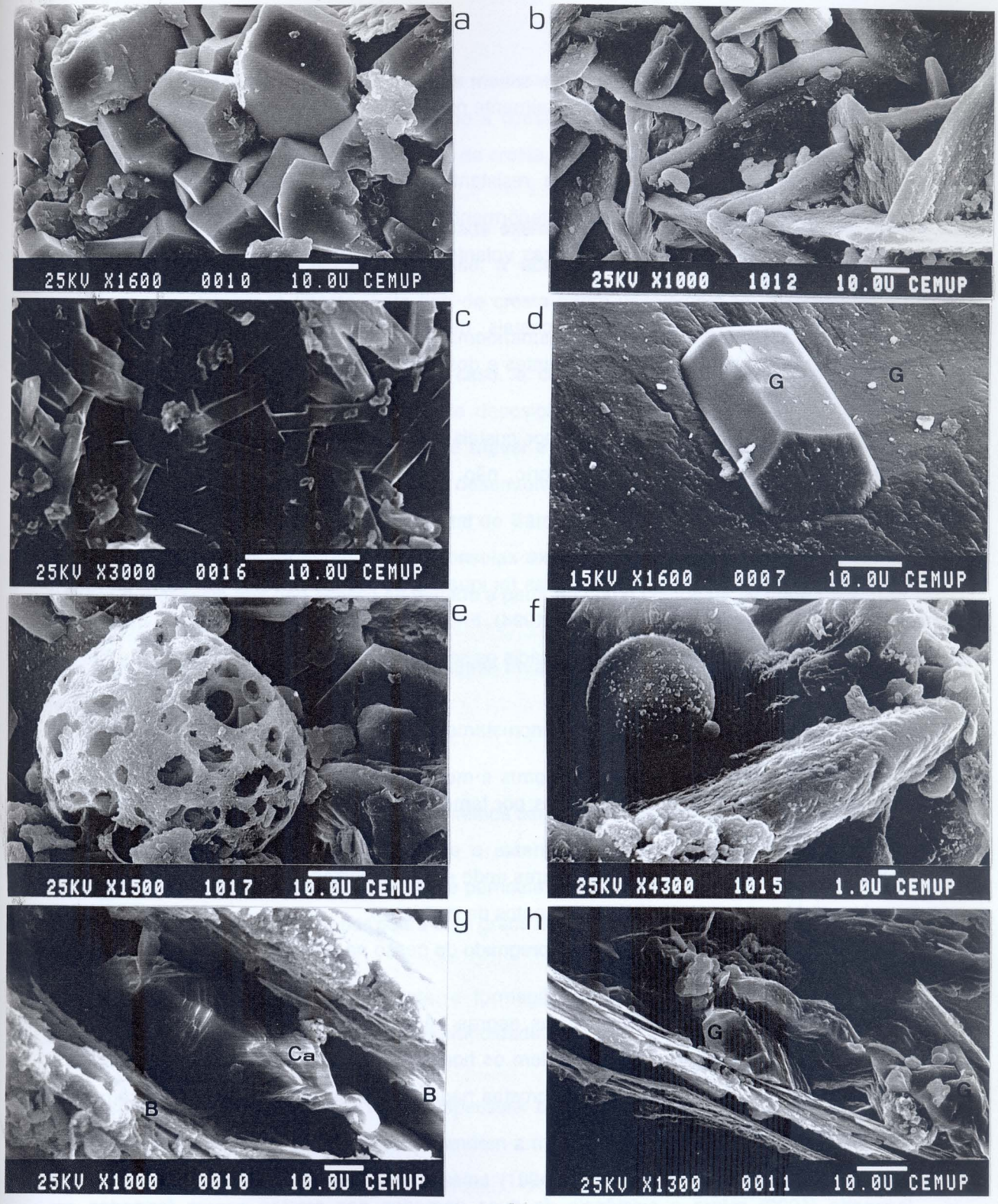

Fig. 3.33 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de crostas negras.

a) P5.59 - cristais de gesso, isométricos e perfeitos; b) P5.115 - cristais de gesso com estrutura lamelar, idênticos a rosas do deserto e de faces por vezes arredondadas; c) P5.8 - cristais de gesso de forma prismática rectangular; d) P5.144 - cristais de gesso com forma pseudo-hexagonal; e) P5.115 - cinza volante porosa de natureza carbonosa, rica em S e depositada sobre gesso; f) P5.115 - cinzas volantes esféricas de superfície lisa, ricas em Si e Al e depositadas sobre gesso; g) cristalização de calcite (Ca) entre os folhetos de um cristal de biotite (B) na base da crosta negra P5.115; h) cristalização de gesso (G) entre os folhetos de um cristal de moscovite na base da crosta negra P5.115.

As crostas negras apresentam transversalmente os seguintes três níveis:

- nível superficial pouco compacto e resistente, constituído por cristais de gesso bem individualizados, exibindo os hábitos anteriormente referidos, constituindo uma trama onde se depositaram grande quantidade de cinzas volantes, poeiras silicatadas das ruas e partículas ricas em Fe ou C;
- nível intermédio constituído por cristais de gesso muito compactos, com número significativamente menor de cinzas volantes e dos outros tipos de partículas relativamente ao nível superficial;
- nível da base da crosta constituído por cristais de gesso que envolvem alguns grãos dos minerais constituintes do granito do Porto, não se registando a presença de outro tipo de partículas.

A estrutura transversal das crostas negras foi igualmente tema de estudo por parte de Fritz e Jeannette (1981), Jeannette (1992) e Fassina (1994). Fritz e Jeannette (1981) distinguem nas crostas negras formadas sobre os grés siliciosos da Alsácia os seguintes horizontes sobrepostos:

- horizonte externo, constituído por um encrustamento negro, frágil, formado por um agregado de sujidades;
- horizonte formado por poeiras soldadas por lamelas de gesso com abundantes e pequenos quartzos angulosos;
- horizonte gipsífero no contacto com o grés onde estão dispersos elementos de grés, quartzos corroídos, feldspatos, moscovites e elementos da matriz;
- horizonte de grés progressivamente impregnado de gesso na base da crosta.

Os dois autores referem que as crostas negras não exibem sempre os quatro horizontes descritos. Em certos casos apenas compreendem os horizontes externos formados por sujidades e poeiras aglomeradas por gesso. Este tipo de crostas negras pode ser inteiramente destacada sem deterioração aparente do grés subjacente.

Jeannette (1992) refere a existência de duas camadas nas crostas negras formadas em qualquer tipo de rocha:

- uma camada negra, externa e de aspecto esponjoso, sem coerência superficial, constituída por sujidades, poeiras, elementos de argamassas e grãos de areia cimentados por um feltro pouco apertado de cristais de gesso e por vezes de calcite;

- uma camada inferior, mais coerente e menos rica em sujidades que compreende elementos provenientes da pedra subjacente, onde a coesão é assegurada por uma rede de pequenos cristais de gesso que constitui, na base da crosta, um cimento bem desenvolvido e denso.

Segundo o autor, a passagem da camada exterior ao substrato rochoso pode ser brusca ou, pelo contrário, progressiva. No primeiro caso, a abrasão da crosta negra deixa aparecer uma superfície da pedra quase intacta. Este tipo de crosta negra desenvolve-se aparentemente de um modo rápido, em presença de contribuições importantes e sobre pedras pouco porosas, nas quais o gesso cristalizou fracamente. No segundo caso, a crosta incrusta a pedra, observando-se uma passagem progressiva entre as camadas de deposição e o substrato impregnado de gesso que preenche os poros e as fracturas. A pedra é friável e pulverulenta, por vezes numa espessura de vários centímetros. Este tipo de deterioração desenvolve-se em pedras porosas. Situação idêntica ao primeiro caso pode ser observada no Hospital de Santo António nas crostas negras mais espessas com formas dendríticas formadas sob as consolas existentes no topo dos pórticos tetrastilos e as escadas em consola que dão acesso ao telhado a partir do corpo central da fachada Este.

Fassina (1994) considera os três seguintes níveis nas crostas negras formadas sobre a pedra de Istria em monumentos venezianos:

- nível exterior escuro em contacto com a atmosfera, contendo uma abundante deposição de partículas carbonosas, agregados vermelhos constituídos por óxidos de Fe e cristais de gesso;
- nível intermédio menos escuro que o exterior, dominantemente constituído por gesso e contendo quantidades decrescentes de partículas carbonosas;
- nível interior constituído por pedra com grãos de calcite visíveis.

Se a superfície é muito compacta, a formação de gesso afecta unicamente a zona mais superficial da pedra, não penetrando em profundidade.

Segundo Aires-Barros (1991a), a espessura das crostas negras aumenta indefinidamente, porque as zonas mais antigas e a exterior tendem a fracturar e a serem removidas. A espessura das crostas é proporcional, de acordo com Fassina (1994) e Fassina e Rossetti (1994), ao período de exposição e à frequência dos ciclos de molhagem e secagem.

Nas crostas com formas dendríticas, os cristais aciculares e tabulares de gesso, originalmente brancos, estão envolvidos por partículas carbonosas negras responsáveis pelo cor negra da superfície. De acordo com Fassina (1992, 1994) e Fassina e Rossetti (1994), o crescimento dos cristais aciculares de gesso dá-se perpendicularmente à superfície das pedras. Verificaram que os sulfatos estão presentes em quantidades diferentes conforme o grau de abrigo e independentemente

das diferenças na textura e/ou estrutura da pedra. Fasina (1994) refere ainda que estes cristais têm forma fibrosa radial, sendo translúcidos, de cores cinzenta clara ou branca e de grande tamanho. A quantidade de gesso e a intensidade da cor negra decrescem da superfície para o interior da crosta (Fassina, 1994; Fassina e Rossetti, 1994), bem como a quantidade de cinzas volantes carbonosas (Jeannette, 1981). Del Monte et al. (1981) sugerem a existência de uma correlação entre a espessura das crostas negras e a quantidade de cinzas volantes carbonosas nelas incluídas. Além disso, Del Monte et al. (1984b) e Hammecker (1993) referem que a retenção de partículas e cinzas volantes após a sua deposição é superior nas superfícies molhadas do que nas superfícies secas. As cinzas volantes porosas de natureza carbonosa contêm metais como V, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, Zn, Fe e Mn que, segundo Del Monte et al. (1981), Amoroso e Fassina (1983), Buzek e Šrámek (1985), Del Monte e Sabbioni (1987), Cooper, (1989), Camuffo e Bernardi (1990), Aires-Barros (1991a), Nord e Tronner (1991), Lefèvre (1992), Fassina (1992), Whalley et al. (1992), Piana (1993), Begonha e Sequeira Braga (1994), Smith et al. (1994), Derbez e Lefèvre (1996) e Sabbioni et al. (1996), têm propriedades catalíticas relativamente à sulfatação, permitindo, na presença de água, a realização de reacções químicas que dão origem à formação de gesso. Por este motivo, Del Monte et al. (1981), Amoroso e Fassina (1983), Del Monte et al. (1984b), Camuffo e Bernardi (1990), Fassina (1992, 1994) e Lefèvre (1992) atribuem um papel mais importante por parte destas cinzas volantes comparativamente às cinzas volantes de superfície lisa. Apesar de Del Monte et al. (1984a) terem verificado a formação espontânea de cristais de vanadatos e de cristais aciculares de gesso em forma de ouriços-do-mar a partir de cinzas volantes porosas de natureza carbonosa, sob condições laboratoriais de temperatura ambiente e humidade relativa elevada, este fenómeno não foi observado por Whalley et al. (1992) num estudo realizado durante vinte e sete meses na Scuola Vecchia e na Basílica de S. Marco em Veneza, nem em qualquer das crostas negras do Hospital de Santo António, estudadas no MEV-EDS. Schiavon et al (1994) verificaram que as cinzas volantes porosas de natureza carbonosa não parecem ser determinantes na formação do gesso das crostas negras da Igreja de S. Jorge na Corunha. Fassina (1994) refere que o processo de nucleação do gesso a partir de cinzas volantes de superfície lisa existe, mas não parece constituir um processo importante de nucleação.

A estrutura das crostas negras reflecte a sua própria génese, constituindo provavelmente o tema mais discutido pelos investigadores que se dedicam ao estudo das deteriorações e da conservação dos monumentos.

As primeiras teorias sobre a génese das crostas negras reflectem os tipos de rochas dos monumentos inicialmente estudados. O facto de a maior parte dos monumentos ter sido construída com rochas carbonatadas conduziu a uma sobrevalorização dos fenómenos de transformação da calcite em gesso por acção das águas das chuvas ácidas. Diversos autores (Gomes, 1961; Jeannette, 1982; Amoroso e Fassina, 1983; Camuffo e Bernardi, 1990; Aires-Barros et al., 1990; Aires-Barros, 1991a; Biscontin et al., 1991; Amicarelli et al., 1991; Lefèvre, 1992; Jeannette e

Hammecker, 1992; Hammecker, 1993; Biscontin et al., 1993; Fassina, 1994 e Sabbioni, 1994) distinguem nos monumentos construídos com rochas carbonatadas três zonas relativamente à exposição à chuva, apelidando-as de brancas, negras e cinzentas. As áreas brancas coincidem com as zonas lixiviadas e directamente expostas à chuva, caracterizando-se pelo ataque das águas ácidas ao carbonato de cálcio com formação de gesso, seguido da dissolução do gesso e recristalização da calcite, originando o recuo da superfície e o aumento da porosidade das pedras. Nas áreas negras, húmidas, mas abrigadas da chuva, há a acumulação de gases atmosféricos e aerossóis conjuntamente com os produtos de reacção com a superfície da pedra, originando as crostas negras. Nas áreas cinzentas há apenas deposição seca, não havendo transformações físico-químicas relevantes. Os produtos da deposição seca originam sujidades de cor cinzenta ou acastanhada que aderem à superfície da pedra devido a fenómenos de condensação.

Camuffo e Bernardi (1990) referem que os efeitos das águas das chuvas ácidas são muito mais antigos do que geralmente é reconhecido, lembrando os efeitos provocados em 1670 na agricultura pelas chuvas ácidas originadas pelas erupções do Vesúvio e Etna. Segundo estes autores, inicialmente o SO_2 foi considerado como responsável pela deterioração dos monumentos à medida que os danos aumentavam dramaticamente com o advento da industrialização. No entanto, dada a impossibilidade de formular uma equação matemática capaz de explicar a relação entre a poluição atmosférica e a deterioração, este tipo de teoria foi posto de parte. De facto, estando o SO_2 bem misturado na atmosfera, seria de esperar a génese de uma crosta uniforme de gesso sobre os monumentos e não a formação selectiva de crostas negras que na realidade se observa. As teorias seguintes explicavam o processo de deterioração através da água das chuvas ácidas. Durante a fase de formação da chuva nas núvens e durante os episódios de precipitação, os poluentes são incorporados nas gotas de água, dando origem a soluções ácidas que, por evaporação, originam uma pátina de gesso e sua posterior dissolução, com consequente regressão progressiva da pedra. Esta teoria não explica todavia a formação de crostas negras em áreas não sujeitas a contactos frequentes com a água das chuvas ácidas. Os dois autores atribuem a maior parte da responsabilidade na formação das crostas negras à queima generalizada de hidrocarbonetos líquidos em substituição do carvão, após a Segunda Guerra Mundial, com libertação de grandes quantidades de SO_2 e de cinzas volantes porosas, de natureza carbonosa, as quais, como foi já referido, contêm enxofre e quantidades apreciáveis de metais com propriedades catalíticas relativamente à sulfatação, para além de uma grande superfície específica. Consideram que em Itália a maior parte da deposição se dá na fase seca, com recarga da matriz carbonosa com o SO_2 atmosférico, o qual reage com a pedra molhada na fase molhada, quando chove ou há condensação através da formação de orvalho, mesmo que a água fornecida por este não seja muitas vezes suficiente para proporcionar reacções químicas. Consideram que a quantidade de água disponível é outra variável importante quer para manter as reacções químicas quer para remover as partículas depositadas anteriormente na fase seca, no caso de uma escorrência forte ao longo de uma superfície do

monumento. Os períodos mais críticos ocorrem quando a deposição seca é molhada por chuviscos sem que seja removida. Comparando áreas rurais com áreas urbanas, verificaram que o enxofre tem um papel mais importante no processo de degradação nas áreas urbanas, enquanto que o pH da chuva é mais importante nas áreas rurais, onde os níveis de poluição atmosférica são menores, o que vem de acordo com as experiências e resultados obtidos por Fritz e Jeannette (1981) relativamente à composição e acção das águas das chuvas nos grés siliciosos utilizados na construção de monumentos alsacianos. Segundo ainda Camuffo e Bernardi (1990), as crostas de gesso desenvolvem-se por crescimento desde uma zona sub-superficial até à superfície à custa de iões Ca^{2+} que, na presença de água, podem migrar em direcção à superfície onde reagem com os poluentes atmosféricos. Esta migração remove iões Ca^{2+} da zona sub-superficial das rochas carbonatadas, originando um aumento da porosidade da rocha e um aumento da fragilidade da camada superficial da pedra. Porosidades de crostas negras superiores às da rocha não deteriorada são referidas por Maravelaki et al. (1991), indicando Biscontin et al. (1991), porosidades cinco a seis vezes maiores nas crostas negras do que no material original.

Bacci et al. (1991) consideram a deposição seca como a componente principal das crostas negras. Consideram que as crostas negras resultam da acção do SO_2 atmosférico e dos aerossóis sobre as superfícies carbonatadas. Entre os aerossóis consideram três tipos:

- os aerossóis atmosféricos constituídos sobretudo por poeiras do solo caracterizadas por concentrações elevadas de Si, Al e Fe;
- os aerossóis marítimos responsáveis pelos teores de Na, Cl e Mg;
- os aerossóis de fontes antropogénicas responsáveis pelos teores de S, C não carbonatado, e metais pesados.

Vergès-Belmin (1994), em estudo da deterioração de uma estátua de mármore de Carrara, descreve um processo de substituição interior da calcite por gesso sob a superfície da pedra e no exterior com formação de uma crosta negra sobre a superfície da pedra, fenómenos que terão ocorrido simultaneamente. O modelo de deterioração proposto consiste dos seguintes quatro passos:

- fissuração térmica do mármore, originando uma desagregação granular em profundidade;
- difusão de SO_2 à volta dos limites dos cristais de calcite e das clivagens e subsequente formação de gesso no interior em zonas muito localizadas, originando a formação de "forros" de gesso envolvendo cada descontinuidade dos grãos de calcite. Deposição de partículas alogénicas na superfície da pedra;
- dissolução dos grãos de calcite por ácido sulfúrico e posterior formação de uma "boxwork" com cavidades limitadas por gesso, isto é, formação de vazios com forma e volume idênticos

aos dos cristais de calcite originais. As paredes ou septos destes vazios são os "forros" de gesso. Deposição de partículas alogénicas na superfície da pedra;

- precipitação de gesso originado pelos passos anteriores e através de fornecimentos exteriores, dentro de todos os vazios deixados pela dissolução da calcite, pela fissuração térmica e entre as partículas alogénicas depositadas na superfície da pedra.

A autora não esclarece, contudo, neste processo de pseudomorfismo, o meio em que se dá o preenchimento dos diversos tipos de vazios referidos no último passo. Admite, no entanto, no passo dois a formação dos "forros" de gesso a partir do ataque do SO_2 gasoso sobre a calcite.

Em oposição a Bacci et al. (1991), outros autores são de opinião de que as crostas negras requerem muita água na sua formação em paredes húmidas ou molhadas com fornecimento de água forte e regular (Del Monte et al., 1981; Jeannette, 1981; Del Monte et al., 1984b; Arnold e Kueng, 1985; Arnold e Zehnder, 1985, 1989; Camuffo e Bernardi, 1990, Jeannette e Hammecker, 1992; Hammecker, 1993).

Del Monte et al. (1984b) verificam que a deterioração de pedras carbonatadas em meios urbanos, consideradas em termos de áreas negras e áreas brancas, mostra que:

- a chuva é o agente de molhagem dominante, se não o único;
- o grau dos danos devidos ao crescimento das crostas negras é determinado principalmente pela maneira como a água da chuva atinge a pedra;
- para formar uma crosta negra estável, a pedra deve estar molhada por uma percolação muito lenta da água da chuva, de modo a que não se façam sentir tensões mecânicas ou mesmo a ocorrência de uma ligeira lixiviação.

Arnold e Zehnder (1985), apesar de classificarem geneticamente as crostas de minerais de sais solúveis em três tipos (crostas directamente cristalizadas a partir de uma solução, crostas recristalizadas a partir de eflorescências soltas e crostas precipitadas por reacção química entre dois sais solúveis) consideram que as crostas negras se formam a partir da deposição das águas da chuva e aerossóis.

A formação de crostas negras em monumentos construídos com rochas não carbonatadas como os granitos e os grés siliciosos coloca, em relação aos monumentos construídos com rochas carbonatadas, o problema suplementar das fontes de cálcio, elemento necessário para a formação do gesso. A fonte de cálcio mais óbvia são as argamassas de cal ou de cimento Portland utilizadas como elemento de estabilização, ligação e estanquidade nas juntas que unem as pedras dos edifícios e monumentos. Dada a formação de crostas negras ao lado das argamassas em monumentos

construídos com granitos ou grés siliciosos, alguns autores propuseram as argamassas como a principal fonte do ião Ca^{2+} que por reacção com o ião SO_4^{2-} formaria o gesso das crostas negras (Schiavon et al., 1994). Apesar deste fenómeno ocorrer no Hospital de Santo António, o número de crostas negras associadas à proximidade das argamassas das juntas é diminuto quando comparado com o número total de crostas negras, pelo que a principal fonte de cálcio das crostas negras deste monumento não pode ser atribuída à composição das argamassas, tal como será comprovado no ponto 3.2.8 do presente capítulo.

Hammecker (1993) afirma não existirem dúvidas sobre a origem atmosférica do gesso, uma vez que somente fornecimentos exteriores regulares e constantes, tais como a água das chuvas e os aerossóis, possibilitam a omnipresença deste mineral, qualquer que seja a natureza química e petrográfica do suporte pétreo.

Jeannette (1981) considera que, nas zonas abrigadas de evaporação, a precipitação do gesso e o crescimento das crostas negras se dão a partir das zonas internas. Este crescimento do interior para o exterior, resultante da precipitação de gesso a partir de soluções que previamente percolaram no interior da rocha, é confirmado pela dilaceração de franjas ferruginosas que bordam os grés siliciosos empregados nos monumentos da Alsácia e pela dispersão de grãos do grés no seio da crosta. Nos casos em que há um contacto brusco entre a franja ferruginosa e a crosta negra, o autor admite que a crosta negra se forme essencialmente por embebição directa a partir do exterior, sem que tenha havido percolação prévia de soluções através da rocha. Neste caso há ausência de grãos de grés no seio da crosta negra gipsífera. Em trabalho posterior, Jeannette (1982) demonstra que os grés siliciosos com baixos teores de cálcio fornecem por drenagem uma pequena proporção do ião Ca^{2+} necessário para formar o gesso das crostas negras. A acumulação, após precipitação do cálcio atmosférico, constitui a grande fonte de cálcio das crostas negras.

O granito do Porto não constitui fonte importante do ião Ca^{2+}. A percentagem de CaO obtida na rocha fresca varia entre 0,51 e 0,58%, diminuindo drasticamente para aproximadamente metade destes valores no início do processo de meteorização (0,20 a 0,35%). Além disso, as pedras utilizadas na edificação dos monumentos graníticos já apresentavam meteorização herdada das pedreiras, contendo portanto valores percentuais de CaO muito reduzidos. De notar, que o cálcio está associado no granito do Porto à plagioclase (a percentagem média de molécula anortítica é baixa e igual a 8,99%) e à apatite, mineral acessório sem grande expressão em termos quantitativos. Como foi demonstrado no Capítulo 1, estes minerais são os que mais rapidamente se meteorizam, pelo que os seus quantitativos nas pedras meteorizadas dos monumentos são bastante menores comparativamente aos registados na rocha fresca. Por outro lado, análises de sais solúveis efectuadas em duas amostras do interior do Hospital de Santo António (P1 e P2) e de duas amostras de rocha meteorizada compacta (P3 e P4.1) deram percentagens muito reduzidas de ião Ca^{2+},

respectivamente iguais a 0,001 e 0,014%. O estudo pormenorizado das análises de sais solúveis será apresentado no ponto 3.2.7.

Jeannette e Hammecker (1992) referem que no decurso de um mesmo episódio de precipitação, toda a água que atinge a superfície de uma pedra não segue sempre o mesmo trajecto. As primeiras fracções que caem sobre as pedras relativamente secas, penetram nelas em grande quantidade, enquanto que as fracções seguintes tocam e escorrem sobre as pedras já embebidas. A partir dos pontos de penetração, as soluções migram por capilaridade através das pedras e das juntas, determinando zonas húmidas sobre as quais se aglomeram poeiras e/ou cristalizam os sais. O gesso em particular cristaliza à superfície, cimenta as poeiras e cinzas volantes assentes na pedra e dissocia os grãos no momento em que cristaliza nos poros. De realçar que Fritz e Jeannette (1981) mostraram que, num mesmo episódio de precipitação, as águas da chuva das primeiras fracções, precisamente aquelas que penetram em maior quantidade na rede porosa das pedras dos monumentos, são as mais carregadas em iões de sais solúveis e as que apresentam menores pH, originando uma maior cristalização de sais e consequentemente uma maior deterioração das pedras.

Estudos efectuados em amostras de águas das chuvas recolhidas no telhado do Hospital de Santo António entre Outubro de 1992 e Janeiro de 1994 mostraram que as águas das chuvas deverão ser a principal fonte dos iões Ca^{2+} e SO_4^{2-} necessários para formar o gesso das crostas negras presentes nos monumentos e edifícios da cidade do Porto (Begonha et al., 1995, 1996; Sequeira Braga et al., 1996). Este assunto será discutido mais detalhadamente no Capítulo 5.

Hammecker (1993) debruçando-se ainda sobre a problemática da génese das crostas negras em monumentos construídos com grés não carbonatados da Alsácia, mostrou que estas resultam da evaporação das soluções na superfície das pedras e, portanto, de um balanço hídrico positivo entre o fluxo de fornecimento de solução e o fluxo de evaporação. O gesso, muito pouco solúvel, é o sal que precipita mais correntemente a partir da água da chuva. Está assim presente em quantidades muito grandes, atapetando toda a superfície evaporante, e formando, uma crosta de gesso que, englobando os depósitos de sujidades e de cinzas volantes, constitui as crostas negras. A camada de gesso, sendo microporosa, permite o encaminhamento das soluções até à superfície, assegurando o espessamento da crosta negra. Além disso, o gesso é muito pouco solúvel, não se dissolvendo senão sob condições de lixiviação intensa.

A maior parte das crostas negras do Hospital de Santo António, nomeadamente as formadas sob zonas ou pormenores arquitectónicos salientes relativamente aos planos das fachadas (cornijas que separam os diversos andares do monumento, consolas existentes no topo dos pórticos tetrastilos, escadas em consola que dão acesso ao telhado a partir do corpo central da fachada Este e peitoris de janelas) e as formadas em zonas recuadas relativamente aos planos das fachadas

(arcos que rodeiam as janelas e portas do rés-do-chão e espaços entre os pseudo-balaústres existentes nas falsas balaustradas), parece estar associada ao mecanismo descrito por Jeannette e Hammecker (1992) e Hammecker (1993). As crostas negras formam-se em áreas de evaporação que permanecem húmidas ou molhadas durante períodos consideráveis de tempo, apesar de não estarem sujeitas à acção directa da chuva, devido à percolação por capilaridade das soluções a partir dos pontos de penetração das águas das chuvas ou de escorrência na rede porosa das pedras. A velocidade de percolação das soluções é rápida, dada a grande homogeneidade da rede porosa do granito do Porto. Exemplo típico do trajecto das soluções por capilaridade é dado pelas crostas negras formadas sob as cornijas, com localização simétrica e a alguns centímetros de distância das juntas onde circulam as águas de escorrência conforme foi aliás referido em 3.2.4.

Na fase final, as crostas negras separam-se da pedra, enrolando-se ou empolando e originando as formações semelhantes a crateras lunares descritas em 3.2.3. Gomes (1961), Sampaio (1990) e Lefèvre (1992) explicam estes fenónenos pela diferença de coeficientes de dilatação térmica entre o gesso e a rocha. Amicarelli et al. (1991), Aires-Barros (1991a) e Nord e Tronner (1991) atribuem a responsabilidade do empolamento e "explosão" das crostas negras, ao facto de o volume molar do gesso ser duplo do da calcite. Camuffo e Bernardi (1990) explicam este fenómeno pelo facto de as crostas negras estarem encharcadas em água, às pressões originadas pela cristalização do gesso e, em segundo lugar, às tensões de natureza térmica.

No Hospital de Santo António, apesar de os volumes molares da microclina e da plagioclase ácida serem respectivamente 1,35 e 1,46 vezes maiores que o do gesso e de o volume molar deste último ser 3,27 vezes superior ao do quartzo, a acção de cristalização do gesso resultante da diferença entre os volumes molares do gesso e dos principais minerais do granito não deverá interferir no processo de empolamento e "explosão" das crostas negras, dada a não substituição de qualquer um dos minerais do granito do Porto pelo gesso. A cristalização do gesso no interior da rede porosa da zona mais superficial das pedras graníticas introduz tensões nessa zona, provocando fissurações e o consequente enfraquecimento mecânico da rocha. Por outro lado, a formação de crostas em zonas abrigadas, muitas vezes não expostas à acção directa do Sol, não proporciona variações térmicas suficientemente fortes que, por si só, possam explicar os fenómenos de empolamento e "explosão" das crostas negras nessas áreas abrigadas. Uma acção combinada dos esforços introduzidos pela força de cristalização do gesso, pela cristalização de minerais como a halite no horizonte mais superficial das pedras, pelos ciclos de molhagem e secagem e pelos diferentes coeficientes de dilatação térmica dos diversos minerais presentes deverá estar na origem dos fenómenos de enrolamento ou de empolamento das crostas negras no monumento com queda simultânea de material pétreo.

No que concerne à composição das crostas negras verifica-se a concentração de diversos elementos químicos. Roekens et al. (1991) e Nord e Tronner (1991) referem teores em Fe entre 2 e 5% e entre 2 e 6%, respectivamente em crostas negras formadas no Mosteiro dos Jerónimos, em Lisboa e em monumentos da Suécia construídos com arenitos calcários. Aires-Barros e Alves (1988) referem a forte tendência das crostas negras em fixarem o Pb, Sn e Cu. Aires-Barros et al. (1990) e Aires-Barros et al. (1991) referem que as crostas negras são constituídas, além do S, por Ca, Si, Mg, Al, Fe, K, Ti, Cr, Na e Mn. Aires-Barros e Basto (1993) e Aires-Barros (1994) referem que relativamente aos teores de Ca, há um enriquecimento em S nos 250 μm superficiais e em Si, K, Al e Fe nos 400 μm superficiais nas crostas negras do Mosteiro dos Jerónimos. A razão S/Ca reduz-se a zero a profundidades compreendidas entre os 200 e 250 μm.

Sabbioni (1994) determinou as concentrações dos diversos elementos presentes em crostas negras formadas em rochas carbonatadas do Norte e Centro de Itália e a origem provável de cada um dos elementos (X) através do que designou por factores de enriquecimento (EF). O elemento considerado como termo de comparação foi o titânio (Ti). O factor de enriquecimento do elemento X presente na crosta negra relativamente ao seu teor na rocha não deteriorada ($EF_{Rocha}(X)$) é dado pela expressão seguinte:

$$EF_{Rocha}(X) = ((X/Ti)_{Crosta\ negra}) / ((X/Ti)_{Rocha}) \quad (3.3)$$

em que X e Ti são respectivamente as concentrações do elemento X e do titânio na crosta negra ou na rocha. A partir dos valores dos factores de enriquecimento de cada elemento, calculados pela expressão (3.3), chegou às seguintes conclusões:

- Ca, K, Mg e Mn têm valores de EF próximos da unidade, sendo elementos originários da rocha;
- S, Cu, Pb, Zn e Cr têm valores de EF muito superiores à unidade, sendo elementos que resultaram da deposição atmosférica;
- Fe apresenta elevadas concentrações nas crostas negras mas o valor de EF é baixo, indicando que a sua presença nas crostas negras é fortemente condicionada pela dissolução da rocha subjacente e não de uma deposição atmosférica de aerossóis.

Utilizando de novo o Ti como termo de comparação e tendo como objectivo a identificação dos elementos indicadores de fontes antropogénicas típicas, Sabbioni (1994) calculou os factores de enriquecimento de cada um dos elementos X presentes nas crostas negras relativamente à sua concentração nas poeiras do solo ($EF_{Poeiras\ do\ solo}(X)$) por meio da seguinte expressão:

$$EF_{Poeiras\ do\ solo}(X) = ((X/Ti)_{Crosta\ negra}) / ((X/Ti)_{Poeiras\ do\ solo}) \quad (3.4)$$

A partir dos valores dos factores de enriquecimento de cada elemento, calculados pela expressão (3.4), chegou às seguintes conclusões:

- Al, Si, Mg e Na têm valores de EF menores ou próximos da unidade, pelo que a sua origem provável são as poeiras do solo;
- S e C não carbonatado têm os mais elevados valores de EF, sendo os principais elementos poluentes responsáveis pela formação das crostas negras;
- Pb e Br têm elevados valores de EF, sendo produzidos pela combustão da gasolina;
- Zn tem elevados valores de EF, sendo produzido em inceneradores;
- Cu tem elevados valores de EF, resultando de várias fontes antropogénicas.

Sabbioni et al. (1996) verificaram que 90% do carbono presente em amostras de crostas negras de Bolonha e Roma se apresenta sob a forma de carbono não carbonatado e que 40% deste é carbono elementar, comprovando o papel importante da acção da poluição atmosférica na génese desta patologia.

As superfícies de oito amostras de crostas negras do Hospital de Santo António foram analisadas por MEV-EDS. Os resultados foram comparados com os de dezoito amostras de filmes negros e respectivos substratos graníticos, obtidos pela mesma técnica e condições experimentais, sendo apresentados no Quadro 3.5 e Fig. 3.37 e 3.38 no ponto 3.2.6.5.

A Fig. 3.37 mostra que as crostas negras apresentam maiores concentrações de SO_3 + CaO, resultantes da acumulação de gesso, e menores teores de Fe_2O_3 do que os filmes negros. Relativamente aos substratos graníticos dos filmes negros, as crostas negras apresentam menores quantitativos de SiO_2, maiores valores de SO_3 + CaO e valores idênticos de Fe_2O_3. A partir dos resultados de CaO e SO_3 calcularam-se os teores em Ca^{2+} e SO_4^{2-} das crostas negras e filmes negros, os quais foram projectados respectivamente nos eixos das abcissas e ordenadas de um diagrama cartesiano (Fig. 3.38). A equação $SO_4^{2-} = 6{,}4648 + 2{,}7290\ Ca^{2+}$ é a que melhor se ajusta aos valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} das crostas negras (coeficiente de correlação linear r = 0,868), apresentando um declive idêntico ao da recta correspondente à composição do gesso. A razão SO_4^{2-} / Ca^{2+} das amostras de crostas negras é superior à razão estequeométrica do gesso. O excesso de enxofre traduz sobretudo a influência do elevado número de cinzas volantes esféricas, porosas, de natureza carbonosa e ricas em enxofre presentes nas crostas negras. Estes resultados estatísticos, apesar de relativos a um número reduzido de amostras, mostram que as crostas negras são essencialmente constituídas por gesso, cinzas volantes, poeiras e sujidades, confirmando os estudos mineralógicos efectuados por DRX, EIV e MEV-EDS.

3.2.6.5 - Filmes negros

Foi realizado no Hospital de Santo António o estudo mineralógico de vinte e sete amostras de filmes negros (dezasseis de fachada Este, dez da fachada Sul e uma da fachada Norte), utilizando para o efeito as técnicas de DRX-amostra integral em vinte amostras (onze da fachada Este, oito da fachada Sul e uma da fachada Norte), de EIV em seis amostras da fachada Sul e de MEV-EDS em dezasseis amostras (dez da fachada Este e seis da fachada Sul).

A DRX permitiu identificar, além dos minerais constituintes do granito, quantidades vestigiais de gesso em apenas quatro das onze amostras analisadas de fachada Este e em apenas uma das oito amostras analisadas da fachada Sul, verificando-se, portanto, a não detecção de qualquer mineral de sal solúvel em quinze das vinte amostras analisadas por esta técnica.

Em nenhuma das seis amostras analisadas por EIV foi identificado qualquer mineral de sal solúvel. Além dos picos atribuídos aos minerais constituintes do granito do Porto, os picos de absorção máxima de 2927, 2850, 2364, 2336, 2096, 1643 e 1385 cm^{-1} (Fig. 3.34) deverão estar associados à presença de vários tipos de matéria orgânica.

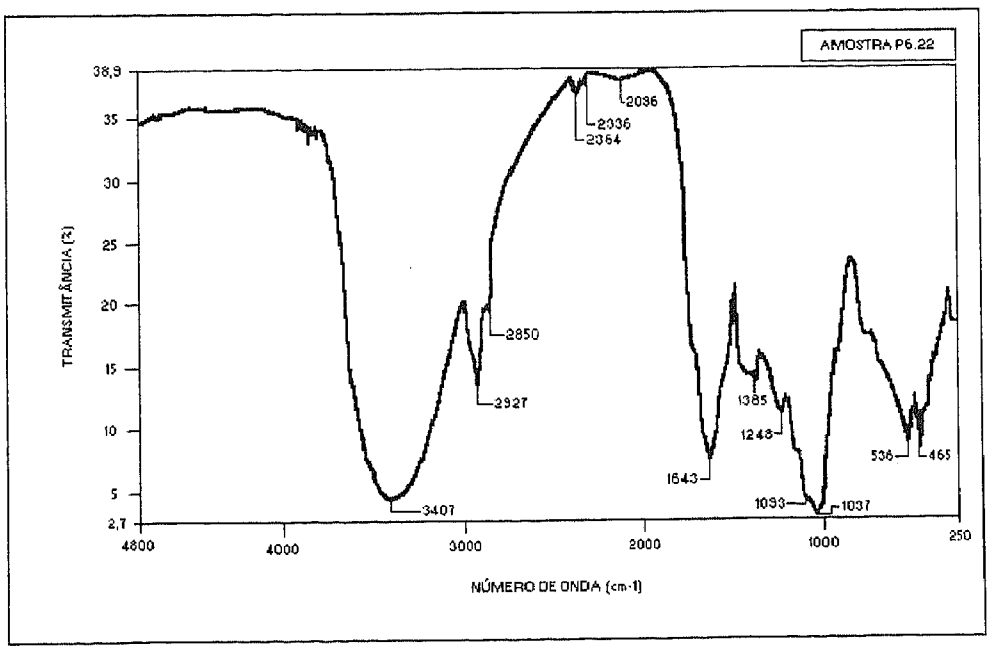

Fig. 3.34 - Resultados da análise por EIV da amostra de filme negro P6.22.

A Fig. 3.35 mostra alguns dos principais aspectos dos filmes negros quando observados por MEV-EDS. Os filmes negros exibem características que se assemelham ao aspecto homogéneo e rugoso de uma argamassa projectada contra uma parede, recobrindo de forma contínua a superfície das pedras graníticas, sendo constituídos por uma enorme quantidade de partículas de reduzida

dimensão (raramente ultrapassando os 10 a 20 μm) agregadas por uma matriz de material homogéneo provavelmente de natureza amorfa (Fig. 3.35ab). Estas partículas caracterizam-se por uma grande complexidade mineralógica e morfológica, destacando-se os seguintes tipos:

- cristais xenomórficos de quartzo, feldspatos e micas, resultantes da deposição de poeiras do solo e das ruas;
- partículas ricas em Fe, xenomórficas, de aspecto não cristalino, depositadas e coladas à matriz de material homogéneo provavelmente de natureza amorfa;
- cinzas volantes, esféricas, de superfície lisa e composição química diversa;
- cinzas volantes, esféricas, porosas, de natureza carbonosa;
- cristais de gesso.

As partículas ricas em Fe apresentam muitas vezes formas arredondadas (Fig. 3.35c) e podem aglutinar-se, constituindo agregados de dimensões apreciáveis, como é patente no centro da Fig. 3.35a.

As cinzas volantes esféricas, de superfície lisa ou ligeiramente rugosa apresentam composição química diversa. São mais abundantes do que nas outras patologias, dominando nitidamente em relação às cinzas volantes esféricas, porosas, de natureza carbonosa. Tal como sucede nas crostas negras, as cinzas volantes esféricas, de superfície lisa mais frequentes nos filmes negros são ricas em Si e Al, contendo maiores ou menores quantidades de outros elementos como Fe, K, Na e Ca e quantitativos significativos de alguns metais como As, Ni, Co, Cr e V (Fig. 3.35d). Identificou-se também um número bastante menor de cinzas volantes esféricas, de superfície lisa, ricas ou em Fe (Fig. 3.35e) ou em Ti (Fig. 3.35f). Cinzas volantes esféricas, porosas, de natureza carbonosa, ricas em S foram igualmente observadas, mas em número muito reduzido quando comparado com o número de cinzas volantes do tipo anterior e comparativamente ao número de cinzas volantes porosas existentes nas crostas negras. A microscopia electrónica de varrimento permitiu observar cristais de gesso em quatro das dez amostras analisadas da fachada Este e em cinco das seis amostras analisadas da fachada Sul. Os cristais são raros, apresentando vários tipos de morfologia. As amostras P5.140 e P5.142 contêm agregados radiais de cristais aciculares de gesso (Fig. 3.35g) e a amostra P6.25 cristais em forma de ponta de lança e de estrutura lamelar (Fig. 3.35h). Muitos dos cristais de gesso apresentam figuras de dissolução que traduzem as condições de lixiviação a que estão sujeitos os minerais de sais solúveis na génese dos filmes negros.

Muitas das partículas e cristais de todos os tipos acima referidos apresentam-se mais ou menos recobertos por outras partículas de muito menores dimensões e de natureza vária, tal como silicatos, óxidos de Fe e substâncias de natureza carbonosa.

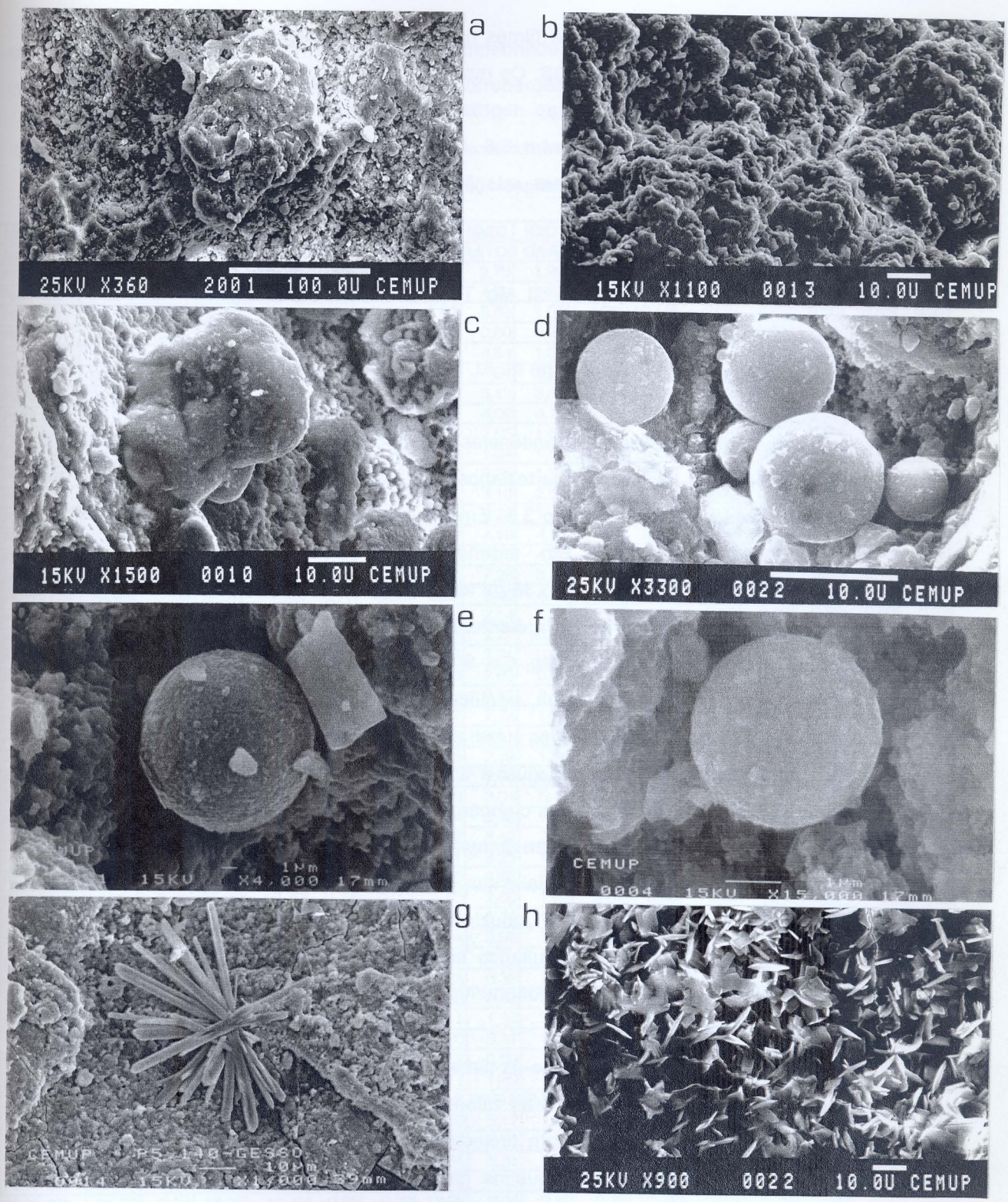

Fig. 3.35 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de filmes negros.

a) amostra P6.8 - aspecto geral da superfície com agregado de partículas ricas em Fe no centro da fotografia; b) amostra P6.25 - aspecto geral da superfície; c) amostra P5.75 - partícula rica em Fe "colada" à matriz; d) amostra P5.75 - cinzas volantes esféricas, de superfície lisa, ricas em Si, Al e Fe; e) amostra P5.75 - cinza volante esférica, de superfície um pouco rugosa, rica em Fe; f) amostra P5.75 - cinza volante esférica, de superfície um pouco rugosa, rica em Ti; g) amostra P5.140 - agregado radial de cristais aciculares de gesso; h) amostra P6.25 - cristais de gesso com forma em ponta de lança e cristais de estrutura lamelar.

As superfícies de dezoito amostras de filmes negros e dos respectivos substratos graníticos foram analisadas quimicamente por MEV-EDS. Os resultados foram comparados com os resultados das superfícies de oito amostras de crostas negras, obtidos pela mesma técnica e condições experimentais, sendo apresentados no Quadro 3.5. No que concerne aos teores dos elementos químicos, os filmes negros apresentam, em relação aos respectivos substratos graníticos, as seguintes características:

- maiores concentrações em Fe, S, Ca, Cl, Mg, Ti e P;
- menores concentrações em Si e K;
- comportamentos não definidos por parte do Al, Na, Mn, Cr, Co, Ni e V.

Com o objectivo de visualizar as tendências acima referidas dos diferentes elementos químicos, projectaram-se em diagramas cartesianos (Fig. 3.36) os resultados de alguns dos elementos químicos apresentados no Quadro 3.5. Em abcissas foram projectados os quantitativos relativos aos substratos graníticos e em ordenadas os quantitativos dos filmes negros correspondentes. Em cada diagrama da Fig. 3.36 foi ainda projectada a recta de declive igual a um, correspondente a iguais quantitativos de cada elemento nos filmes negros e substratos graníticos. Verifica-se assim que os elementos Ti, Fe, Mg, Ca, S e Cl (respectivamente na Fig. 3.36bdefij) se projectam acima da recta de declive igual a um, significando uma tendência para a sua concentração nos filmes negros relativamente aos respectivos substratos graníticos. Na Fig 3.36ah os elementos Si e K projectam-se abaixo da recta de declive igual a um, traduzindo a tendência para a diminuição dos teores destes elementos nos filmes negros comparativamente aos seus substratos graníticos. Os elementos Al e Na (Fig. 3.36cg) não revelam um comportamento bem definido, projectando-se acima e abaixo da recta de declive igual a um. De salientar, no que respeita apenas aos filmes negros, a grande dispersão de composições químicas, traduzindo a grande complexidade mineralógica das amostras de filmes negros. Todos estes resultados estão de acordo com os obtidos por Nord e Tronner (1991) e Nord e Ericsson (1993) em monumentos da Suécia e Polónia.

Com o intuito de distinguir quimicamente os filmes negros, respectivos substratos graníticos e as crostas negras, recalcularam-se para 100% os valores de SiO_2, Fe_2O_3, SO_3 e CaO apresentados no Quadro 3.5. Os valores recalculados foram projectados no diagrama triangular SiO_2 - Fe_2O_3 - SO_3+CaO (Fig. 3.37). O diagrama mostra que os filmes negros apresentam, relativamente aos respectivos substratos graníticos, um enriquecimento muito maior em Fe_2O_3 do que em SO_3+CaO e menores teores em SiO_2. Os filmes negros distinguem-se das crostas negras por quantitativos mais elevados em Fe_2O_3, enquanto que estas denotam forte enriquecimento em SO_3+CaO. Por outro lado, atendendo aos resultados apresentados no Quadro 3.5, a média de SO_3 nas crostas negras (29,14%) é 3,74 vezes maior do que a média de SO_3 nos filmes negros (7,79%). Este resultados

confirmam assim o papel muito secundário desempenhado pelo gesso nos filmes negros e a sua importância nas crostas negras, facto igualmente corroborado na Fig. 3.38.

Quadro 3.5 - Resultados percentuais das análises químicas das superfícies de filmes negros (FN), respectivos substratos graníticos (GS) e de crostas negras (CN) do Hospital de Santo António, obtidas por MEV-EDS.

AMOSTRA	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	MnO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	SO3	Cr2O3	CoO	NiO	V2O3	Cl
ANÁLISES QUÍMICAS DE FILMES NEGROS (FN) E DE SUBSTRATOS GRANÍTICOS (GS) OBTIDAS POR MEV-EDS																
P5.37 FN	37,53	0,95	13,02	27,22	0,67	0,09	0,74	2,75	1,92	3,98	10,27	0,19	0,00	0,66	0,00	0,00
P5.37 GS	74,24	0,14	11,74	3,82	0,00	0,00	0,72	4,99	1,63	1,44	1,03	0,00	0,00	0,24	0,00	0,01
P5.73 FN	33,10	0,68	9,82	34,18	1,04	0,17	0,92	3,63	1,06	4,01	10,16	0,05	0,43	0,10	0,35	0,31
P5.73 GS	94,67	0,03	1,77	1,51	0,00	0,00	0,05	0,50	0,26	0,21	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
P5.75 FN	30,82	0,83	12,81	37,13	0,99	0,00	0,97	4,84	1,50	1,45	6,97	0,07	0,00	0,00	0,12	1,49
P5.75 GS	69,49	0,13	13,13	4,01	0,57	0,00	0,56	4,91	2,34	0,79	3,65	0,00	0,03	0,00	0,00	0,38
P5.76 FN	29,97	0,83	17,24	29,42	0,51	0,12	0,70	3,13	3,89	1,58	12,04	0,02	0,33	0,00	0,13	0,10
P5.76 GS	73,27	0,18	12,73	3,16	0,00	0,05	0,21	4,09	4,75	0,36	0,88	0,03	0,20	0,08	0,00	0,02
P5.77 FN	46,63	1,66	10,91	24,54	0,87	0,14	0,97	2,55	1,85	1,83	7,81	0,10	0,00	0,00	0,00	0,14
P5.77 GS	83,72	0,19	9,78	2,25	0,14	0,06	0,09	1,04	1,56	0,38	0,62	0,13	0,00	0,00	0,00	0,05
P5.92 FN	49,64	0,47	15,96	15,49	0,83	0,02	1,47	3,35	1,33	3,44	7,57	0,03	0,23	0,00	0,00	0,17
P5.92 GS	68,21	0,51	16,80	4,76	0,72	0,11	0,21	3,16	2,04	1,25	1,92	0,00	0,23	0,00	0,00	0,09
P5.95 FN	40,27	0,36	16,97	16,61	2,03	0,01	3,23	6,29	1,46	5,78	6,52	0,00	0,11	0,00	0,00	0,36
P5.95 GS	70,38	0,24	17,05	1,19	0,41	0,00	0,39	4,19	4,13	1,24	0,62	0,00	0,00	0,08	0,02	0,04
P5.112 FN	28,01	0,59	18,62	18,05	1,15	0,18	3,32	5,03	4,23	0,88	17,81	0,07	0,66	0,00	0,09	1,32
P5.112 FN	37,55	0,36	26,37	9,90	1,41	0,00	0,38	7,25	3,74	2,55	9,60	0,05	0,00	0,00	0,10	0,74
P5.112 GS	54,94	0,24	28,57	1,20	0,71	0,00	0,09	7,46	4,12	1,02	1,14	0,00	0,00	0,06	0,03	0,42
P5.141 FN	52,35	0,81	17,45	4,92	0,89	0,00	2,78	2,14	1,78	1,11	14,83	0,10	0,00	0,60	0,00	0,23
P5.141 GS	56,34	0,34	19,62	1,66	0,00	0,20	1,18	2,71	10,92	2,22	4,65	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00
P5.142 FN	41,50	0,31	27,24	7,52	0,87	0,15	1,95	2,71	0,94	8,25	8,17	0,21	0,08	0,00	0,00	0,09
P5.142 FN	55,97	0,23	28,72	2,63	1,09	0,09	0,90	2,65	0,85	3,32	3,40	0,04	0,00	0,00	0,00	0,12
P5.142 GS	62,56	0,12	22,08	1,43	0,35	0,16	0,44	6,82	2,46	1,96	1,55	0,00	0,02	0,00	0,03	0,02
P5.143 FN	41,30	0,49	16,90	11,86	1,90	0,00	0,47	7,74	1,53	8,32	9,18	0,00	0,00	0,10	0,21	0,00
P5.143 GS	53,00	0,12	21,94	0,83	0,00	0,08	0,22	14,11	3,02	1,95	4,48	0,00	0,05	0,00	0,14	0,05
P6.5 FN	45,17	0,41	17,22	12,47	0,95	0,00	5,05	2,79	1,34	7,40	6,41	0,06	0,60	0,00	0,00	0,13
P6.5 FN	48,39	0,34	29,94	3,79	1,15	0,01	2,39	3,96	0,83	4,56	4,55	0,02	0,00	0,01	0,00	0,07
P6.5 GS	54,69	0,24	25,68	3,03	0,68	0,23	0,96	3,04	5,47	1,36	4,60	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
P6.6 FN	60,20	0,85	14,34	10,63	1,23	0,00	2,04	3,43	1,24	1,41	3,86	0,00	0,65	0,00	0,00	0,13
P6.6 GS	59,29	0,35	20,57	4,78	0,66	0,13	0,56	8,42	2,60	1,84	0,63	0,00	0,00	0,00	0,13	0,04
P6.7 FN	27,33	0,71	30,14	11,51	0,88	0,32	4,21	3,25	1,41	12,64	7,28	0,00	0,11	0,02	0,00	0,19
P6.7 GS	52,36	0,05	21,28	2,24	0,32	0,00	2,80	6,95	5,45	2,31	6,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
P6.8 FN	35,09	0,50	28,39	9,79	0,74	0,09	5,63	2,60	1,65	9,57	5,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
P6.8 FN	36,59	0,53	30,58	6,79	1,46	0,05	3,47	3,76	1,52	9,82	5,20	0,07	0,00	0,04	0,02	0,13
P6.8 GS	55,70	0,21	23,25	1,42	0,78	0,06	3,04	3,58	1,72	6,70	3,35	0,15	0,01	0,02	0,00	0,02
P6.25 FN	46,39	0,95	22,13	10,15	1,29	0,00	4,99	2,40	1,64	4,49	4,56	0,20	0,00	0,19	0,00	0,63
P6.25 GS	58,74	0,46	19,90	5,56	0,74	0,02	1,23	6,35	2,35	2,71	1,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
P6.26 FN	49,82	0,28	22,24	9,76	1,13	0,00	2,83	3,93	1,09	3,88	4,85	0,01	0,00	0,04	0,00	0,15
P6.26 GS	73,08	0,37	15,37	2,80	1,12	0,00	0,11	1,96	3,16	0,94	0,91	0,05	0,00	0,09	0,00	0,04
P6.27 FN	34,72	0,30	17,15	28,13	0,62	0,00	2,70	3,31	1,44	3,38	7,41	0,12	0,00	0,31	0,11	0,30
P6.27 FN	32,35	0,91	18,29	31,38	0,61	0,00	2,17	3,89	1,19	3,91	4,79	0,00	0,00	0,44	0,01	0,05
P6.27 GS	67,87	0,00	19,70	1,63	0,00	0,00	1,17	1,69	1,58	0,51	5,55	0,02	0,00	0,28	0,00	0,00
ANÁLISES QUÍMICAS DE CROSTAS NEGRAS (CN) OBTIDAS POR MEV-EDS																
P5.8 CN	30,89	0,38	16,65	2,33	1,43	0,08	12,80	5,17	1,56	0,61	27,70	0,00	0,00	0,18	0,00	0,22
P5.38 CN	41,21	0,74	17,20	9,06	1,12	0,00	6,83	6,61	3,54	0,55	11,39	0,00	0,43	0,07	0,00	1,26
P5.42 CN	30,96	0,11	16,13	3,25	1,08	0,06	11,81	5,31	2,51	0,43	27,72	0,00	0,07	0,30	0,05	0,21
P5.59 CN	28,05	0,16	15,33	2,10	0,96	0,01	14,12	4,63	1,70	0,55	31,96	0,00	0,10	0,00	0,07	0,27
P5.63 CN	31,20	0,54	15,27	10,42	0,86	0,23	13,05	3,36	2,80	0,35	21,26	0,01	0,38	0,00	0,00	0,28
P5.114 CN	33,16	0,26	16,96	3,09	1,62	0,00	11,31	5,59	1,76	0,37	25,32	0,00	0,05	0,00	0,00	0,50
P5.115 CN	16,82	0,24	7,52	5,97	0,62	0,08	25,62	1,86	1,05	0,33	39,10	0,22	0,10	0,00	0,00	0,48
P5.144 CN	13,18	0,16	9,22	1,27	0,35	0,04	21,37	3,86	0,81	0,22	48,68	0,00	0,23	0,08	0,00	0,53

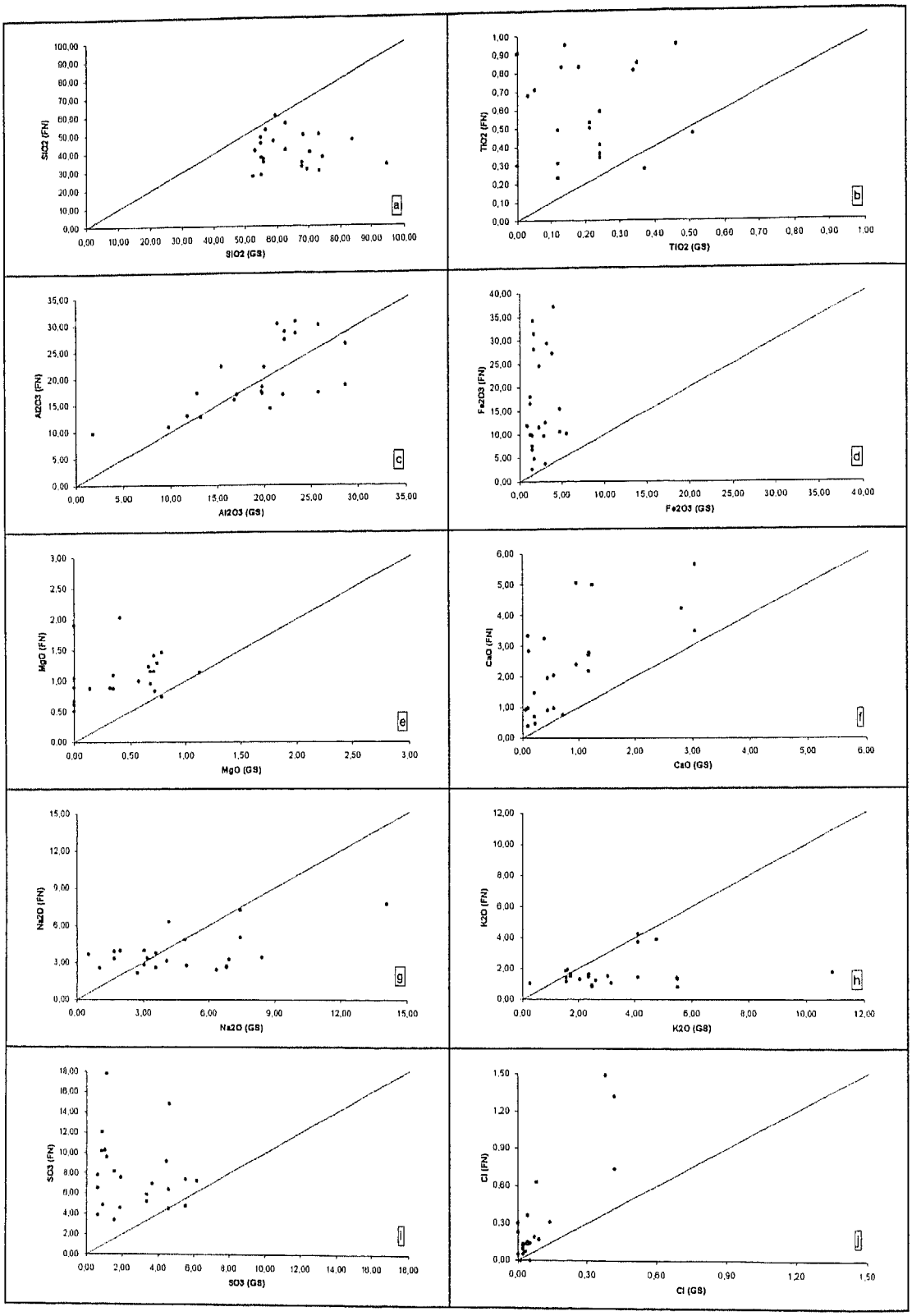

Fig. 3.36 - Diagramas cartesianos dos quantitativos percentuais de alguns elementos químicos dos filmes negros (FN) e respectivos substratos graníticos (GS).

a) SiO_2; b) TiO_2; c) Al_2O_3; d) Fe_2O_3; e) MgO; f) CaO; g) Na_2O; h) K_2O; i) SO_3; j) Cl; As rectas têm declive igual a 1 (teores dos elementos químicos iguais para os filmes negros e respectivos substratos graníticos)

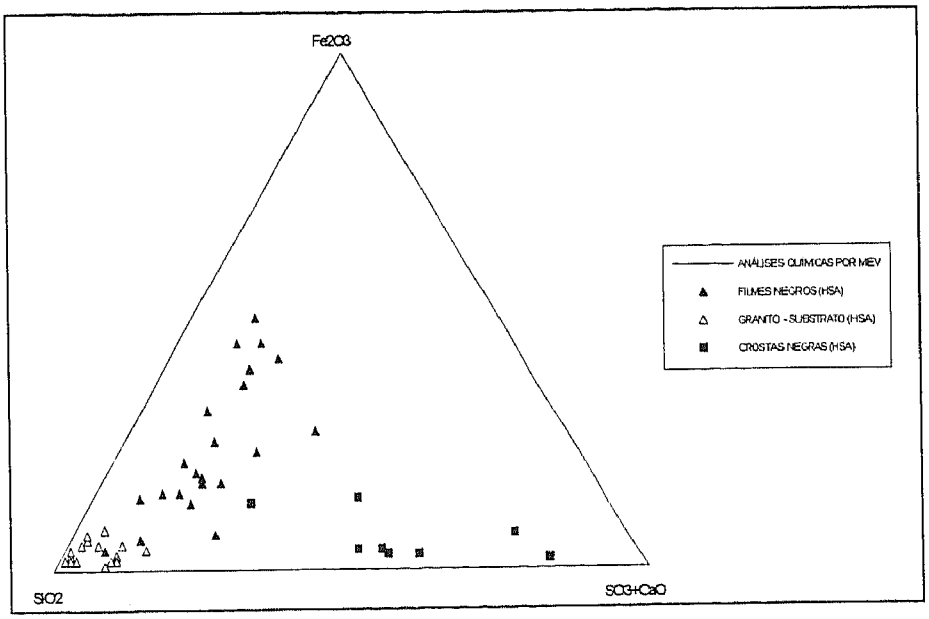

Fig. 3.37 - Projecção das composições de amostras de filmes negros, respectivos substratos graníticos e de crostas negras do Hospital de Santo António (HSA) no diagrama triangular SiO_2 - Fe_2O_3 - SO_3+CaO.

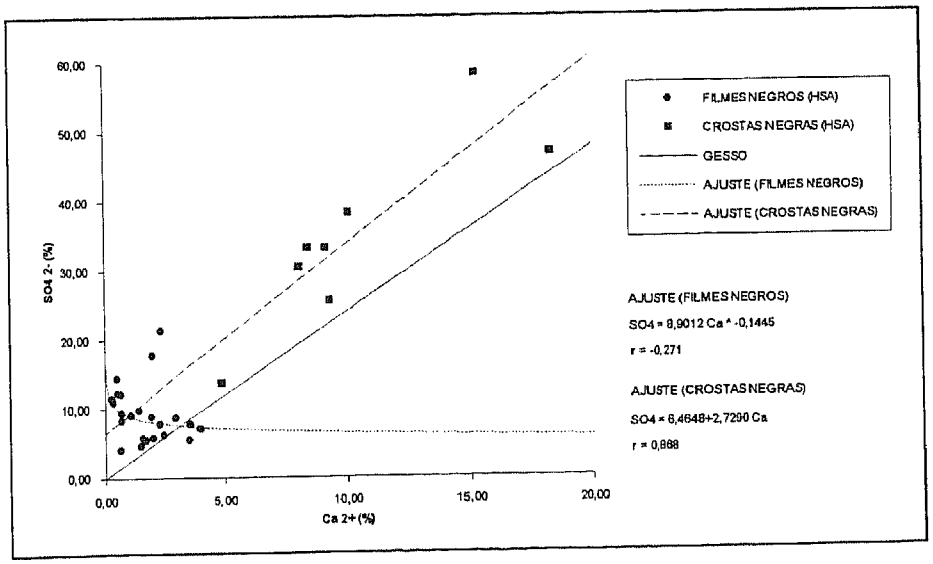

Fig. 3.38 - Ajustes estatísticos aos valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} de amostras de filmes negros e crostas negras do Hospital de Santo António.

Calcularam-se, a partir dos resultados de CaO e SO_3 apresentados no Quadro 3.5, os teores em Ca^{2+} e SO_4^{2-} das crostas negras e filmes negros, os quais foram projectados respectivamente nos eixos das abcissas e das ordenadas de um diagrama cartesiano (Fig. 3.38). Conforme referido em 3.2.6.4, a equação $SO_4^{2-} = 6,4648 + 2,7290 \times Ca^{2+}$ é a que melhor se ajusta aos valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} das crostas negras (coeficiente de correlação linear r = 0,868), apresentando um declive idêntico ao da recta correspondente à composição do gesso. Pelo contrário, a curva que melhor se

ajusta aos valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} dos filmes negros, de equação $SO_4^{2-} = 8{,}9012 \times (Ca^{2+})^{(-0{,}1445)}$, apresenta um coeficiente de correlação muito baixo (r = -0,271). A equação da curva ajustada é completamente diferente da equação linear $SO_4^{2-} = 2{,}3967 \times Ca^{2+}$ representativa da composição do gesso. Estes resultados estatísticos confirmam os estudos mineralógicos obtidos por DRX, EIV e MEV-EDS, mostrando, basicamente, que os filmes negros não contêm gesso ou a sua quantidade é muito pouco expressiva e que as crostas negras são essencialmente constituídas por uma matriz de cristais de gesso que agrega cinzas volantes, poeiras e sujidades.

Com o objectivo de determinar a espessura média dos filmes negros do Hospital de Santo António, foram realizadas oitenta e uma medições em nove amostras (cinco da fachada Este, três da fachada Sul e uma da fachada Norte), utilizando a lupa binocular. Os valores obtidos são apresentados no Quadro 3.6. Em média, os filmes negros têm espessuras compreendidas entre os 80 e 210 μm, variando aproximadamente entre os 40 e 370 μm. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos referidos por Nord e Tronner (1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) (20 a 200 μm) e superiores aos apresentados por Nord e Tronner (1990) (10 a 50 μm) em monumentos da Suécia e Polónia, por Schiavon (1993, 1996) (40 a 50 μm) em filmes negros da Torre dos Clérigos, no Porto e, ainda, por Schiavon (1996) (0 a 20 μm) em monumentos graníticos de Aberdeen.

Quadro 3.6 - Espessuras dos filmes negros obtidas por observação à lupa binocular.

LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	VALORES MÉDIOS OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA (μm)	VALORES LIMITE OBTIDOS PARA O CONJUNTO DAS AMOSTRAS (μm)
FACHADA ESTE (amostras P5.77, P5.95, P5.112, P5.142 e P5.143 - 46 medições)	80 - 210	37 - 367
FACHADA SUL (amostras P6.5, P6.25 e P6.26 - 29 medições)	116 - 177	37 - 312
FACHADA NORTE (amostra P14.1 - 6 medições)	86	55 - 110

A Fig. 3.39 apresenta duas imagens dos filmes negros das amostras P5.95 e P6.26 obtidas por lupa binocular. É nítido o contraste entre os substratos graníticos e os filmes negros que os recobrem, não existindo qualquer variação gradual entre os filmes negros e os substratos graníticos, contrariamente ao que havia sido referido por Delgado Rodrigues (1993a), Schiavon (1993), Schiavon et al. (1994) e Delgado Rodrigues et al. (1994) para os filmes negros da Torre dos Clérigos. Dada a sua pequena espessura, os filmes negros acompanham a superfície irregular do substrato granítico, penetrando por vezes ao longo das fracturas mais abertas (Fig. 3.39a), conforme, aliás, referem Delgado Rodrigues et al. (1994) no estudo levado a efeito na Torre dos Clérigos, no Porto.

Relativamente à grande concentração de ferro nos filmes negros, várias têm sido as origens sugeridas por diversos autores.

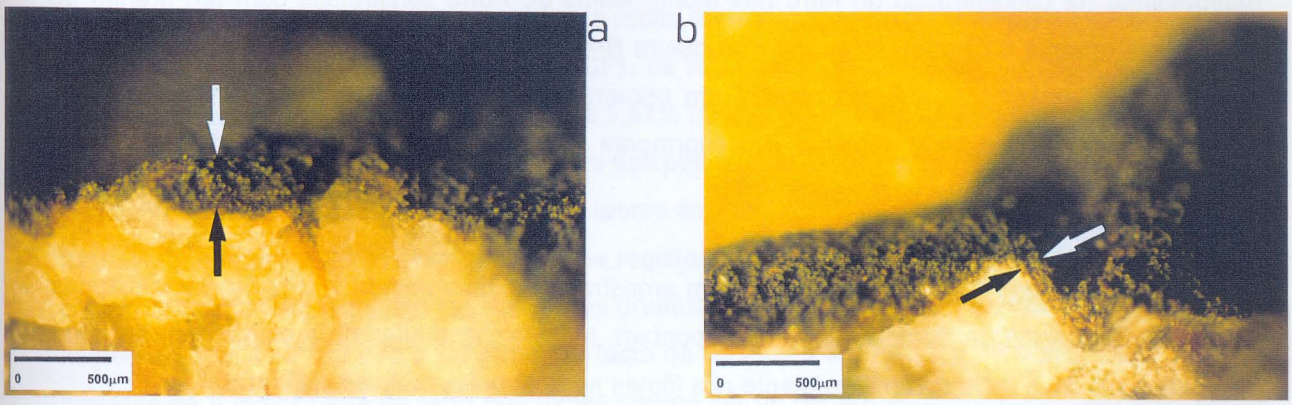

Fig. 3.39 - Observação das amostras de filmes negros P5.95 (a) e P6.26 (b) na lupa binocular.

Nord e Tronner (1990, 1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) consideram que o excesso de ferro nas amostras da Suécia resulta quer da poluição atmosférica (tráfego automóvel e poluição industrial) quer do quantitativo em ferro da própria rocha devido à reacção das águas das chuvas ácidas com os minerais que contêm ferro. Referem que as pedras determinam, em parte, a tendência para o desenvolvimento de filmes negros, efeito sobretudo evidente em zonas rurais sem poluição industrial ou tráfego intenso, onde se formam patines de cores acastanhadas ou alaranjadas na superfície das pedras. Nord e Tronner (1991) estimam em 500 kg de Fe por ano a quantidade de ferro que sob a forma de poeiras é produzida pelo desgaste dos calços dos travões dos veículos que circulam ao longo da ponte Centralbron, localizada no centro de Estocolmo. Admitindo que somente 0,1% desse ferro adere à superfície da fachada da Igreja Riddarholm (superfície da fachada igual a 1000 m^2), situada próximo da ponte, estimam que o aumento médio de ferro em dez anos é de 5 $g \times m^{-2}$ (0,5 mg de Fe por cm^2 em 10 anos), valor considerado como elevado. Além disso a forte diminuição do quantitativo de Fe da superfície para o interior dos filmes negros reforça os argumentos para uma origem antropogénica de parte do ferro. Os dois autores referem que uma elevada concentração de ferro superficial apenas implica um pequeno aumento em peso: uma concentração em peso de 10% de ferro num filme negro de 50 µm de espessura (peso específico médio de 2 $g \times cm^{-3}$) corresponde a um quantitativo de 1 mg de Fe por cm^2. Não consideram as águas das chuvas como uma fonte a ter em conta na concentração do ferro nos filmes negros, uma vez que contêm teores em ferro demasiado baixos.

Delgado Rodrigues (1993a), Schiavon (1993), Schiavon et al. (1994) e Delgado Rodrigues et al. (1994) consideram a biotite como a principal fonte de ferro presente nos filmes negros da Torre dos Clérigos, admitindo que este elemento é lixiviado das biotites já alteradas pelas chuvas ácidas, concentrando-se depois na superfície das pedras. Schiavon et al. (1994) concluem mesmo que a inexistência de ferro nas patines dos monumentos da Corunha construídos com granitos

moscovíticos, se deve precisamente à inexistência de biotite, provando assim o seu papel determinante na concentração do ferro nos monumentos do Porto construídos com um granito de duas micas (granito do Porto). Begonha e Sequeira Braga (1996a, 1996b) consideram que a maior parte do ferro presente nos filmes negros tem origem na deposição de partículas resultantes da poluição urbana e industrial, opinião posteriormente partilhada por Delgado Rodrigues (1996), Schiavon (1996) e Schiavon et al. (1996).

As observações e as análises obtidas em amostras de filmes negros e respectivos substratos graníticos do Hospital de Santo António não apontam, todavia, no sentido de a biotite do granito do Porto ser a principal fonte do ferro existente nos filmes negros, pelos motivos seguintes:

- inexistência de uma passagem gradual entre os filmes negros e os respectivos substratos graníticos;
- percentagem média em Fe_2O_3 nos filmes negros é 6,2 vezes maior que a dos substratos graníticos, correspondendo a um excesso percentual em Fe_2O_3 de 13,63%;
- o preenchimento das fracturas com os filmes negros dá-se da superfície para o interior do substrato e não ao inverso;
- baixa percentagem ponderal de biotite no granito do Porto (leucogranito), cujo teor varia entre 4,0 e 4,3%;
- cristais de biotite das pedras graníticas do monumento não revelam quaisquer características de meteorização que não possam ser atribuídas a fenómenos anteriores de alteração e/ou meteorização na pedreira;
- idêntica percentagem média em Fe_2O_3 dos substratos graníticos dos filmes negros e das amostras de rocha meteorizada compacta de grau de meteorização semelhante ao dos substratos graníticos.

De facto, como foi referido a propósito da Fig. 3.39, há uma demarcação nítida entre os filmes negros e os substratos graníticos e, também, dos seus teores médios em Fe_2O_3, respectivamente iguais a 16,26% (média dos resultados das vinte e três análises dos dezoito filmes negros apresentados no Quadro 3.5) e 2,63% (média dos resultados das dezoito amostras dos substratos graníticos apresentados no Quadro 3.5). Se a maior parte do ferro resultasse da lixiviação das biotites, seria de esperar uma passagem gradual entre os dois materiais e dos seus teores em ferro, o que na realidade não se verifica. Além disso, todas as fracturas deveriam evidenciar a presença de óxidos de ferro o que não sucede, observando-se apenas o preenchimento das zonas superficiais das fracturas mais abertas pelos filmes negros. Por outro lado, a percentagem ponderal de biotite no granito do Porto é baixa, como foi referido no Capítulo 1, e os cristais observados no microscópio óptico de amostras de pedras deterioradas do Hospital de Santo António não indiciam qualquer fenómeno importante de lixiviação após a construção do monumento. Mesmo tendo em atenção que

o método de análise utilizado na análise química das superfícies dos substratos graníticos (MEV-EDS) é diferente do utilizado nas amostras de rocha meteorizada compacta de grau de meteorização semelhante ao dos substratos graníticos (ICP), os resultados ponderais obtidos para o Fe_2O_3 são idênticos e respectivamente iguais a 2,63 e a 1,57% (média dos resultados das amostras FC-G7, FC-G23B, P1, P3.18, P4.1 e SH4). Se as biotites das pedras graníticas tivessem sido submetidas a forte lixiviação após a construção do hospital, os teores em Fe_2O_3 dos substratos graníticos deveriam ser bastante superiores a 2,63%, uma vez que se registaria um aumento gradual do teor em ferro com a proximidade dos filmes negros (os substratos graníticos analisados estavam distanciados dos filmes negros de apenas um a três milímetros). O facto de os teores em Fe_2O_3 serem idênticos, reforça a hipótese de a maior parte do ferro dos filmes negros ser de origem antropogénica. Não é de excluir no entanto a hipótese de que uma pequena quantidade do ferro dos filmes negros possa resultar do ataque directo de cristais de biotite existentes na superfície das pedras por parte das águas das chuvas ácidas.

A análise mineralógica por DRX não identificou, além da biotite, qualquer outro mineral rico em ferro nas amostras de filmes negros do Hospital de Santo António, pelo que este elemento deverá estar associado a minerais amorfos ou de baixa cristalinidade, facto igualmente referido por Nord e Tronner (1990, 1991, 1992), Nord e Ericsson (1993) e Schiavon et al. (1994, 1996) em amostras de filmes negros de outros monumentos e que está de acordo com as morfologias apresentadas pelas partículas ricas em Fe observadas por MEV-EDS. Nord e Tronner (1990, 1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993), utilizando a espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) verificaram que o Fe se apresentava sobretudo sob a forma de compostos trivalentes e também em compostos divalentes. Os mesmos autores, identificaram por espectroscopia de Mössbauer os seguintes minerais ricos em Fe:

- jarosite bem cristalizada ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$);
- ferrihidrite amorfa ($Fe_2O_3 \cdot 1,8H_2O$);
- goethite mal cristalizada com grão médio inferior a 20 μm (α-FeO(OH));
- magnetite (Fe_3O_4);
- hematite (Fe_2O_3).

Procurou-se verificar a existência nos filmes negros do Hospital de Santo António de uma correlação forte entre os teores em Fe_2O_3 e em SO_3 apresentados no Quadro 3.5. A curva que melhor se ajusta, de equação $SO_3 = 4,0559 \times Fe_2O_3^{(0,2202)}$, apresenta um coeficiente de correlação muito baixo (r = 0,376), confirmando-se portanto a inexistência de uma boa correlação entre os quantitativos de ferro e de enxofre, tal como o haviam referido Nord e Tronner (1990, 1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) em estudos levados a efeito em filmes negros de monumentos da Suécia.

Em amostras de filmes negros da Suécia e Polónia Nord e Tronner (1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) referem que o carbono aparece sob a forma de poeiras e sujidades de grafite mal cristalizada e de compostos orgânicos. Nas fachadas mais sujas de Estocolmo obtiveram valores de 1 a 2 mg de C por cm^2 e valores significativamente mais altos em amostras polacas. O carbono é gerado por várias fontes poluentes entre as quais o tráfego automóvel, indústria, centrais térmicas de queima de carvão e/ou fuel e aquecimento doméstico. Na análise dos compostos orgânicos presentes nos filmes negros da Suécia e Polónia, Nord e Tronner (1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) utilizaram diversas técnicas, designadamente, análise térmica diferencial, cromatografia gasosa, espectrometria de massa e espectroscopia Raman. Estas técnicas possibilitaram a identificação de numerosos compostos orgânicos. A poluição urbana e industrial é a origem de grande parte destes compostos com diferenciação nítida entre amostras de filmes negros recolhidas em zonas urbanas e em zonas rurais pouco submetidas ao impacte da poluição atmosférica. De facto, em duas amostras dos centros de Estocolmo e de Cracóvia foram identificados respectivamente noventa e três e sessenta compostos orgânicos, enquanto que numa amostra da zona rural de Västergötland, no Sul da Suécia, foram apenas identificados catorze. A maior parte dos compostos orgânicos da amostra de Estocolmo resulta do tráfego automóvel. Pequenas partículas são espalhadas pelo trânsito, resultando do desgaste da borracha dos pneus, calços dos travões e do asfalto.

Nord e Tronner (1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) referem que a borracha dos pneus dos automóveis consiste principalmente em borracha latex natural (isoprene polimerizado C_5H_8), misturada com carbono e vulcanizada com 3 a 4% de enxofre, utilizando o óxido de zinco como catalizador. Na ponte Centralbron, no centro de Estocolmo, o desgaste de pneus dos 100000 veículos por dia é considerável, estimando-se um desgaste de 1500 pneus por ano, equivalente a 6000 kg de borracha vulcanizada, contendo 200 kg de enxofre. Parte de todo este material adere sob a forma de partículas finas às fachadas dos edifícios e monumentos, aumentando a contaminação em C, S e sujidade.

O asfalto consiste sobretudo em hidrocarbonetos aromáticos de elevado peso molecular com pequenas concentrações de enxofre (1 a 4%), azoto e partículas de areia, entre outros. O asfalto é desgastado pelo tráfego automóvel sobretudo no Inverno, contaminando as fachadas mais próximas com hidrocarbonetos de grandes moléculas, enxofre e poeiras minerais finas, contendo Si, Al, K e Ca.

Schiavon et al. (1994, 1996) estudaram amostras de filmes negros da Torre dos Clérigos, utilizando as técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Encontraram um elevado número de compostos orgânicos de origem antropogénica pertencentes aos grupos dos hidrocarbonetos aromáticos e derivados, alcenos, aldeídos e cetonas, ftalatos, derivados do terpeno,

aminas e siloxanos. Ainda relativamente a amostras de filmes negros do mesmo monumento, Castro et al. (1988), LNEC (1991b) e Delgado Rodrigues et al. (1994) obtiveram um quantitativo de 4% de matéria orgânica.

Relativamente às concentrações de outros elementos presentes nos filmes negros, Nord e Tronner (1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) referem a origem dos excessos em enxofre, cloro, fósforo e chumbo. O enxofre resulta da chuva ácida, borracha vulcanizada dos pneus dos veículos, asfalto do betão betuminoso e de componentes orgânicos. Aparece quimicamente sob a forma de sulfatos (cristais de gesso), cadeias alifáticas (borracha vulcanizada) e hidrocarbonetos aromáticos (asfalto). As fontes responsáveis pelos aumentos em cloro na superfície dos filmes negros são as fábricas de papel, sal do mar e ventos, entre outros, enquanto que as principais fontes responsáveis pelas concentrações de fósforo são a queima de lixos, utilização de fertilizantes artificiais, combustão de combustíveis e águas de saneamentos. A principal fonte de chumbo nos filmes negros é a gasolina utilizada como combustível em veículos antigos. Os autores estimam em cerca de 500 kg a quantidade de partículas de chumbo existente nas fachadas do Palácio Real em Estocolmo.

Delgado Rodrigues (1993a), Schiavon (1993, 1996), Schiavon et al. (1994, 1996) e Delgado Rodrigues et al. (1994) consideram uma origem essencialmente biológica para os filmes negros formados sobre o granito do Porto da Torre dos Clérigos. Esta teoria não é consistente com a realidade dos factos, contrariando o enorme volume de observações e resultados analíticos apresentados neste trabalho e por Nord e Tronner (1990, 1991, 1992), Nord e Ericsson (1993) e Begonha e Sequeira Braga (1996a, 1996b), que apontam para uma origem eminentemente antropogénica deste tipo de patologia, resultante do impacte da poluição atmosférica industrial e urbana sobre as pedras das fachadas dos edifícios e monumentos. Além disso, em nenhuma das vinte amostras de filmes negros estudadas no MEV-EDS (dezasseis do Hospital de Santo António e quatro da casa situada na Rua de S. Roque da Lameira, no Porto) foi observada qualquer actividade biológica minimamente significativa.

3.2.6.6 - Eflorescências

Arnold e Kueng (1985) consideram os seguintes três tipos de eflorescências:

- eflorescências de cristais eriçados - são constituídas por cristais individuais erectos prismáticos ou aciculares e, também, por menor número de cristais quase isométricos. Os cristais aciculares são direitos com espessura de alguns micra e comprimento entre menos de 1000 μm (< 1 mm) a mais de 10000 μm (> 1 cm). Os cristais colunares apresentam espessura próxima dos 10 μm e comprimento até aos 10000 μm, sendo constituídos quer por cristais

singulares quer por feixes de cristais paralelos intercrescidos. Os cristais são muitas vezes encurvados, distorcidos ou mesmo espiralados, exibindo, no entanto, sempre a mesma orientação cristalográfica ao longo de todo o grão. Estas eflorescências brilham frequentemente quando se desenvolvem faces nos cristais, os quais estão pouco ligados ao substrato poroso em eflorescências recentes, ligando-se-lhe mais fortemente com o envelhecimento. As eflorescências de cristais eriçados podem originar desagregação granular nas pedras. As condições de cristalização deste tipo de eflorescências são as do crescimento de cristais em forma de pêlo, desenvolvendo-se sobre materiais porosos, mesmo quando estão fortemente subssaturados relativamente à água;

- eflorescências de agregados fofos ("fluffy") - são constituídas por agregados fracamente coerentes de pêlos e fibras aciculares, semelhantes a cabelos compridos, podendo ser removidas com um simples sopro. Os hábitos cristalinos são parecidos com os das eflorescências anteriores, ocorrendo somente longos cristais aciculares. Muitos cristais não estão ligados ao substrato, mas colocados sobre outros. Produzem poucos danos no substrato;
- eflorescências pulverulentas - são constituídas por grãos muito finos essencialmente sub-micrónicos, formando agregados pouco coesos. São características de sais ou agregados de sais desidratados. Geneticamente constituem formações secundárias, resultando da desidratação de anteriores cristais de sais hidratados.

A maior parte das eflorescências do Hospital de Santo António inclui-se neste último tipo de eflorescências, apesar de ocorrerem minerais, como a halite, glauberite e soda niter, que apresentam cristais aciculares, prismáticos ou mesmo em forma de pêlo.

Arnold (1984) propõe uma metodologia de identificação dos sais presentes em monumentos, que conjuga a determinação das principais propriedades ópticas dos minerais (sistema cristalográfico, índices de refracção, dupla refracção, sinal óptico, ângulo 2V e orientações) com análises microquímicas de identificação dos principais iões. As propriedades ópticas e a microquímica são observadas e executadas num microscópio óptico especialmente adaptado para o efeito. Em situações de dúvida, o autor recorre à DRX, tendo especial cuidado com os sais hidratados, recorrendo à sua selagem em capilares fechados.

No Hospital de Santo António foi realizado um estudo de identificação dos minerais de sais solúveis presentes em dezoito amostras de eflorescências, utilizando as técnicas de DRX-amostra integral e de MEV-EDS. Três amostras foram recolhidas no exterior da fachada Este sobre argamassas de cimento Portland ou sobre pedras graníticas no contacto com as referidas argamassas (amostras P5.118 a P5.120) e as restantes quinze amostras nas paredes exteriores de salas aquecidas do bloco de Oftalmologia (amostras P5.122 a P5.132) e da Secretaria do hospital (amostras P5.133 a P5.136).

Diversos minerais de sais solúveis, nomeadamente o gesso, halite, thenardite, soda niter, singenite, glauberite e fosfatos de sódio e/ou magnésio, foram identificados por DRX-amostra integral e por MEV-EDS, conforme é apresentado no Quadro 3.7.

Quadro 3.7 - Minerais de sais solúveis identificados por DRX e MEV-EDS nas amostras de eflorescências.

LOCALIZAÇÃO	AMOSTRA	DRX	MEV-EDS
FACHADA ESTE EXTERIOR	P5.118	SINGENITE+GESSO+THENARDITE	SINGENITE+THENARDITE
	P5.119	GESSO+THENARDITE	GESSO+THENARDITE+SINGENITE
	P5.120	GESSO+THENARDITE	GESSO+THENARDITE+HALITE+GLAUBERITE
BLOCO DE OFTALMOLOGIA	P5.122	THENARDITE	THENARDITE+SODA NITER+FOSFATOS DE Na e/ou Mg
	P5.123	THENARDITE	THENARDITE+SODA NITER
	P5.124	THENARDITE+HALITE	HALITE+GLAUBERITE
	P5.125	HALITE+GESSO+THENARDITE	HALITE+GESSO+SODA NITER
	P5.126	GESSO	GESSO+GLAUBERITE+HALITE
	P5.127	HALITE+SODA NITER+THENARDITE+GESSO	HALITE+SODA NITER+THENARDITE
	P5.128	HALITE+SODA NITER+GESSO	HALITE+SODA NITER +GLAUBERITE+THENARDITE
	P5.129	HALITE+GESSO	HALITE+SODA NITER
	P5.130	GESSO	n.i.
	P5.131	GESSO	GESSO+HALITE
	P5.132	GESSO	GESSO
SECRETARIA DO HOSPITAL	P5.133	GESSO	n.o.
	P5.134	GESSO+THENARDITE+SODA NITER	GESSO+SODA NITER
	P5.135	GESSO	n.o.
	P5.136	GESSO	n.o.

n.o. - amostra não observada por MEV-EDS; n.i. - nenhum mineral de sais solúveis identificado por MEV-EDS.

A calcite foi identificada pelos picos correspondentes às reflexões a 3,84, 3,03, 2,49, 2,08, 1,90, 1,87 e 1,59 Å nas amostras P5.125, P5.129 e P5.131 recolhidas sobre argamassas, representando, não um dos minerais das eflorescências, mas um dos constituintes das próprias argamassas.

Com excepção da glauberite e dos fosfatos de Na e/ou Mg, todos os restantes minerais de sais solúveis, gesso, thenardite, halite, soda niter e singenite, foram identificados por DRX (Fig. 3.40).

Confirmando os estudos de Arnold e Kueng (1985), Arnold e Zehnder (1985, 1987, 1989) e de Zehnder e Arnold (1988, 1989), os minerais de sais solúveis, quando observados por MEV-EDS, exibem hábitos cristalinos diversos, por vezes muito diferentes das suas formas cristalográficas típicas. O gesso revela-se sob a forma de cristais de estrutura lamelar, cristais de hábito tabular típico e cristais com formas próximas das de equilíbrio (Fig. 3.41 a), por vezes com figuras de dissolução. A halite aparece como cristais cúbicos perfeitos (Fig. 3.41 g,h), cristais colunares de secção quadrada e sob a forma de cristais em forma de pêlos encaracolados (Fig. 3.41 i). A

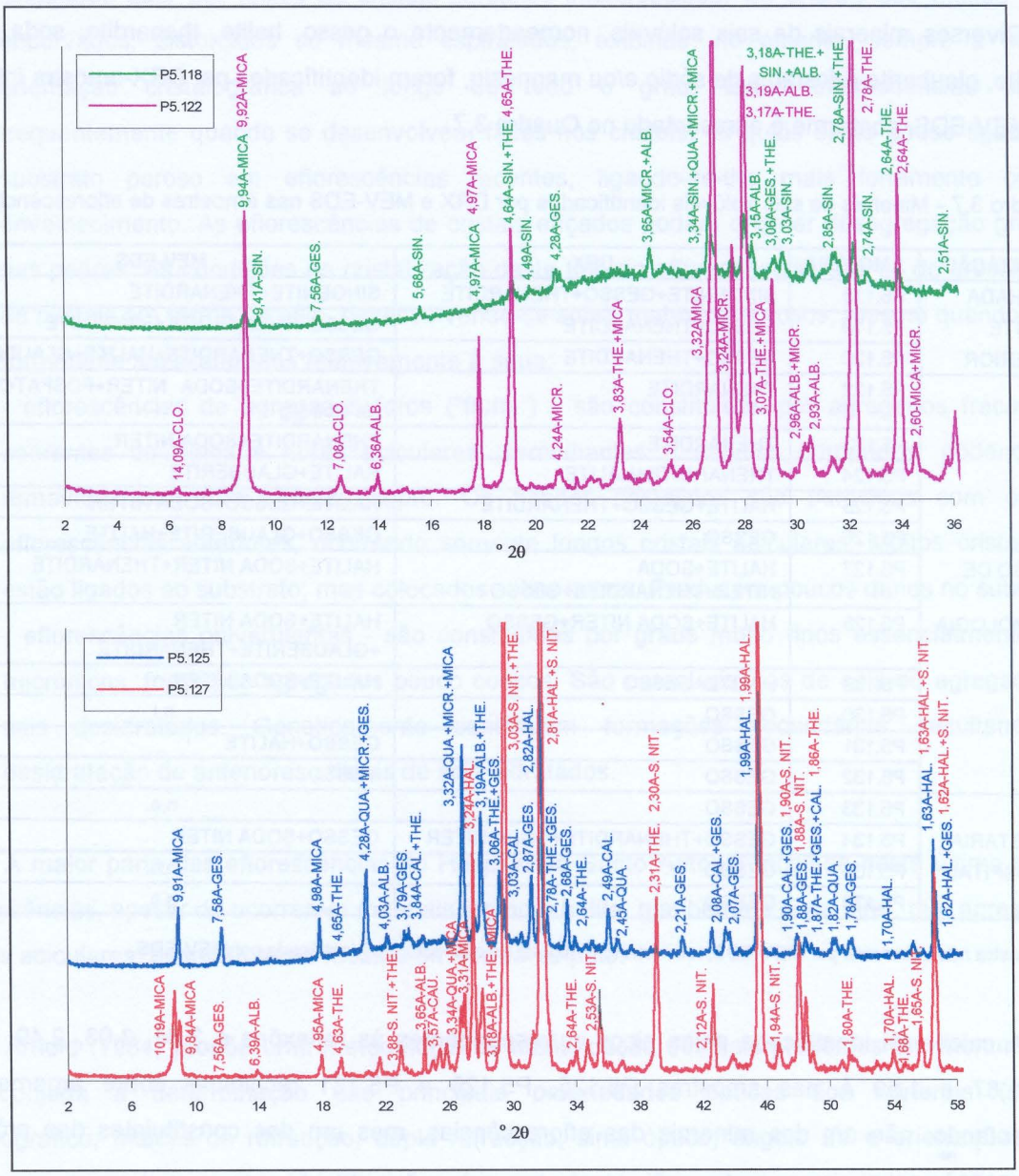

Fig. 3.40 - Difracção de raios X das amostras de eflorescências P5.118, P5.122, P5.125 e P5.127.

ALB. - albite; CAL. - calcite; CAU. - caulinite; CLO. - clorite; GES. - gesso; HAL. - halite; MICA - mica; MICR. - microclina; QUA. - quartzo; SIN. - singenite; S. NIT. - soda niter; THE. - thenardite.

thenardite cristaliza sob a forma de agregados de cristais muito pequenos de faces mal definidas (Fig. 3.41 f) ou de agregados de cristais de formas arredondadas devido à dissolução (Fig. 3.41 c,d,e). A soda niter exibe uma grande variedade de hábitos cristalinos, como cristais romboédricos perfeitos (Fig. 3.41 j), cristais piramidais (Fig. 3.41 k), cistais aciculares em forma de pêlos (Fig. 3.41 l) e cristais de formas arredondadas devido à dissolução (Fig. 3.41 m). A singenite aparece unicamente associada às eflorescências do exterior do hospital formadas sobre ou no contacto com argamassas de cimento Portland, exibindo sempre formas cristalográficas próximas das

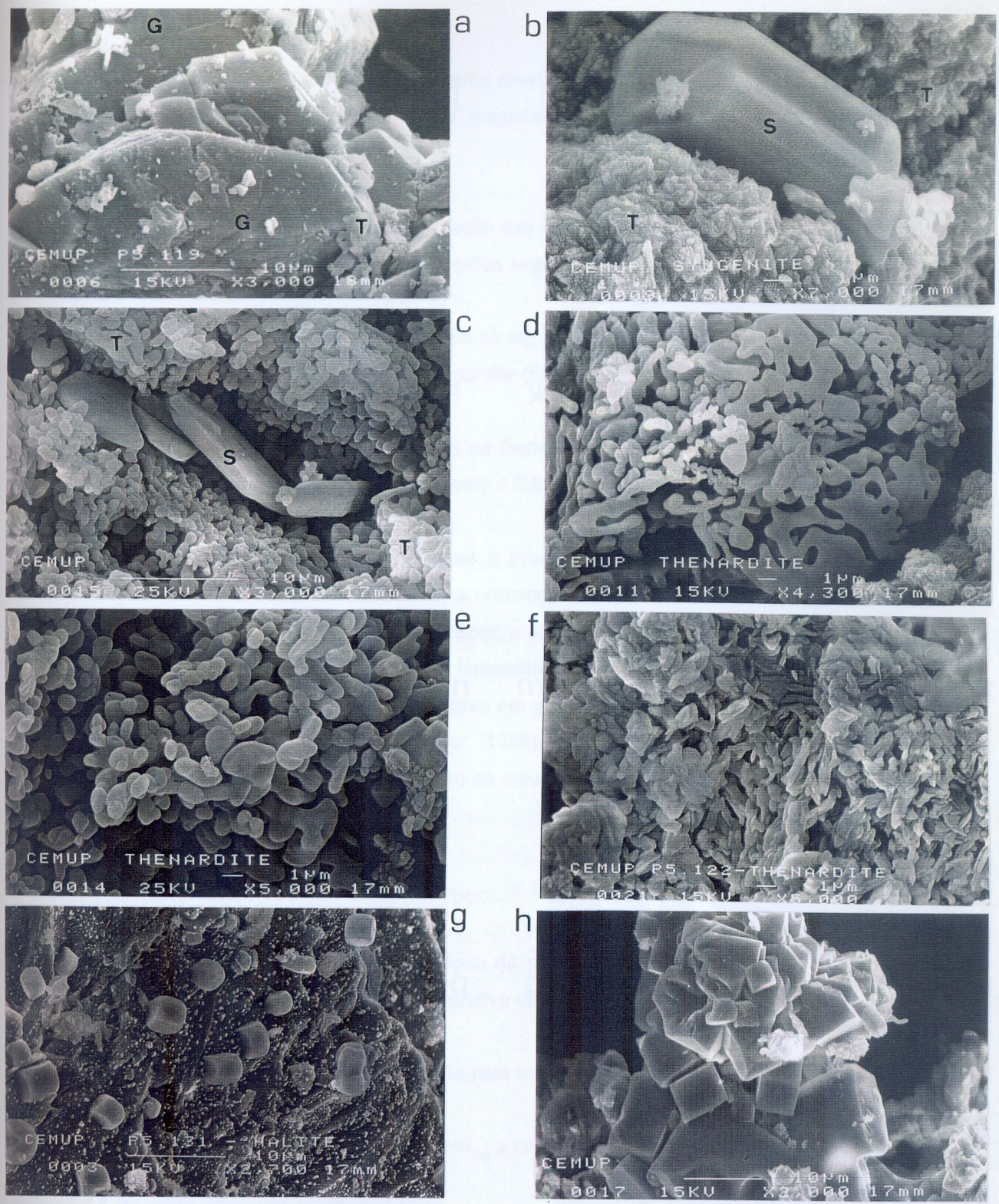

Fig. 3.41 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de eflorescências.

a) amostra P5.119 - cristais de thenardite (T) associados a grandes cristais de gesso (G); b) amostra P5.118 - cristal perfeito de singenite (S) entre cristais de thenardite (T); c) amostra P5.118 - cristais perfeitos de singenite (S) entre agregados de cristais de thenardite (T) com figuras de dissolução; d) amostra P5.118 - agregado microporoso de cristais de thenardite com figuras de dissolução; e) amostra P5.118 - agregado microporoso de thenardite com figuras de dissolução; f) amostra P5.122 - agregado microporoso de cristais de thenardite; g) amostra P5.131 - cristais cúbicos de halite; h) amostra P5.131 - cristais cúbicos de halite com figuras de dissolução sobre microclina.

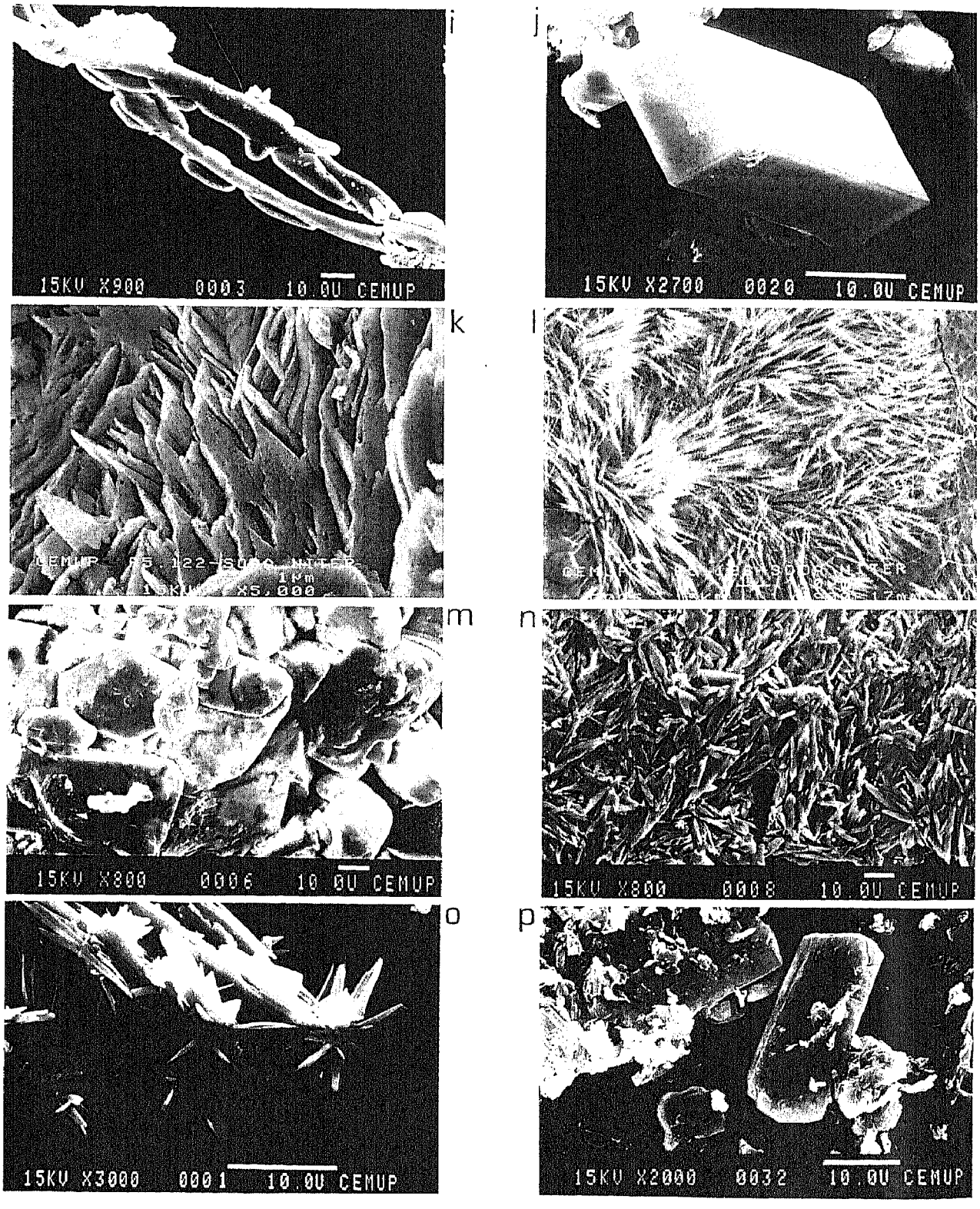

Fig. 3.41 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de eflorescências (continuação).

i) amostra P5.125 - cistais de halite em forma de pêlo com figuras de dissolução; j) amostra P5.134 - cristal romboédrico perfeito de soda niter; k) amostra P5.122 - cristais piramidais de soda niter; l) amostra P5.128 - cristais aciculares de soda niter; m) amostra P5.128 - cristais de soda niter com figuras de dissolução; n) amostra P5.128 - cristais aciculares de glauberite; o) amostra P5.120 - cristais aciculares de glauberite sobre biotite; p) amostra P5.122 - cristais perfeitos de fosfato de sódio e magnésio.

formas de equilíbrio (Fig. 3.41 b,c). A glauberite revela-se sempre sob a forma de cristais aciculares (Fig. 3.41 n,o). Os fosfatos de sódio e/ou magnésio são raros e exibem-se como cristais bem definidos de hábito colunar (Fig. 3.41 p).

As condições físico-químicas de formação das eflorescências propiciam a alternância de fases de dissolução e recristalização, evidencidas pelas seguintes características:

- presença de figuras de dissolução não só em minerais muito solúveis como a soda niter (Fig. 3.41 m), a halite (Fig. 3.41 h,i) e a thenardite (Fig. 3.41 c,d,e), mas também em minerais muito menos solúveis como o gesso;
- presença de estruturas microporosas na thenardite (Fig. 3.41 c,d,e,f) referidas anteriormente por Dohene (1994) e já descritas no ponto 3.2.6.1.

Arnold e Zehnder (1985) referem que o processo de crescimento de cristais em solução necessita da sobressaturação da solução e a presença ou formação de núcleos de cristalização. No caso de formação de eflorescências em paredes, a sobressaturação resulta da evaporação, podendo também ser atingida por modificações na temperatura ou modificações no potencial químico. Os núcleos de cristalização devem estar presentes em grande quantidade sob a forma de partículas na solução ou no substrato. Arnold e Zehnder (1988) explicam a cristalização de minerais de sais solúveis através do equilíbrio existente entre as soluções de sais e a humidade relativa do ar (HR), de acordo com a expressão seguinte:

$$p_{(H_2O)_s} / p_{(H_2O)_w} \times 100 = HR_{eq} \qquad (3.5)$$

em que $p_{(H_2O)_s}$ é a pressão do vapor de água da solução saturada de sal, $p_{(H_2O)_w}$ é a pressão do vapor de água do ar e HR_{eq} é a humidade relativa do ar em equilíbrio com a solução saturada.

A condição de sobressaturação é dada pela expressão seguinte:

$$HR_{eq} \geq HR \qquad (3.6)$$

De acordo com Arnold (1984) e Arnold e Zehnder (1987, 1988, 1989) quase todos os edifícios antigos e monumentos revelam maior ou menor alteração na base das fachadas devido a soluções superficiais ou provenientes do solo, distinguindo as quatro seguintes zonas A, B, C e D:

- a zona A, mais baixa e em contacto com o solo, apresenta-se muito menos deteriorada que a zona B;

- a zona B apresenta desagregação granular, placas e a maior parte das eflorescências, constituídas por sais fraca ou moderadamente solúveis como os sulfatos e os carbonatos;
- a zona C é uma zona húmida e normalmente escura, pouco deteriorada, com um ou mais metros de altura e onde se concentram sais muito solúveis como os cloretos e os nitratos;
- a zona D não apresenta deterioração, não estando submetida à ascensão capilar das soluções salinas.

Os dois autores referem que nem todas as paredes possuem a sequência na sua totalidade. Além disso, quando a deterioração está muito avançada, a zona A pode estar também completamente deteriorada e, por vezes, a zona C não se desenvolve ou é dificilmente visível. Por outro lado, verificam em perfis verticais de monumentos, que os sais se concentram e acumulam numa zona que varia entre 0,5 e 2,5 a 3,0 m de altura acima do solo, que corresponde principalmente à zona C. A deterioração mais forte não ocorre, portanto, na zona onde a concentração de sais é maior. Explicam este facto pela grande higroscopicidade dos sais presentes na zona C, que impede a cristalização sob um ambiente exterior normal. A zona C é por esse motivo mais húmida, suja e escura que as restantes zonas da fachada.

Arnold (1984) e Arnold e Zehnder (1987, 1988, 1989) concluem que, os sais transportados por ascensão capilar a partir do solo, precipitam segundo uma sequência espacial, de acordo com as actividades dos iões das fases salinas do sistema. Quanto mais solúveis são os sais, mais distantes se encontram do solo ou da base da parede. Na zona mais baixa estão presentes sobretudo os sulfatos e os carbonatos (menos solúveis e higroscópicos), enquanto que na zona mais alta se acumulam os cloretos e os nitratos (mais solúveis e higroscópicos). De acordo com os autores, só sob condições muito excepcionais, tais como o aquecimento nas igrejas, é que é possível a cristalização dos sais mais solúveis presentes na zona C. Weber (1993) e Weber et al. (1996) observaram uma distribuição espacial idêntica destes sais em paredes pintadas da Igreja de St. Georgen, na Áustria, assim como Fassina (1996), Fassina et al. (1996a) e Torfs et al. (1996) na Igreja de Sta. Marija Ta' Cwerra, em Malta e Fassina et al. (1996c) em eflorescências no interior da Igreja de S. Maria dei Miracoli em Veneza.

Em salas interiores e aquecidas do hospital, os sais mais solúveis cristalizam sob a forma de eflorescências, confirmando as observações de Arnold (1984) e Arnold e Zehnder (1987, 1988, 1989). Não se observa, todavia, o zonamento sequencial proposto pelos autores, uma vez que, sulfatos pouco ou moderadamente solúveis como o gesso, a thenardite e a glauberite aparecem associados a nitratos, como por exemplo a soda niter, e a cloretos , como por exemplo a halite, muito solúveis. Este facto poderá dever-se quer a episódios distintos de ascensão capilar de soluções salinas com composições diferentes quer a oscilações da altura da franja capilar durante o mesmo episódio de ascensão.

Os campos de estabilidade de sistemas constituídos por misturas ternárias de sais solúveis com formação de sais duplos a partir dos dois sais puros dissolvidos e os de sistemas constituídos por misturas quaternárias de sais solúveis foram estudados por Steiger (1996) e Steiger e Zeunert (1996) através de um modelo desenvolvido para o efeito. Os resultados obtidos pelo modelo são muito próximos dos obtidos experimentalmente em laboratório e dos observados em situações reais existentes em diversos monumentos.

Existem muitos casos conhecidos de misturas ternárias de sais, em que os dois sais dissolvidos se combinam em proporções fixas, formando um composto duplo definido que introduz uma complexidade extra aos diagramas de fases de misturas de sais. Muitos sais duplos foram observados em eflorescências nas paredes de monumentos históricos onde a sua cristalização, a partir de soluções nos poros, é considerada como uma fonte suplementar de deterioração por sais solúveis, tal como sucede no Edifício do Largo do Paço, em Braga, com a cristalização de aptitalite (Alves e Sequeira Braga, 1993, 1994, 1996) ou no Hospital de Santo António com a formação de glauberite e singenite.

Como exemplo da cristalização de um sal duplo, Steiger e Zeunert (1996) estudaram o sistema $K_2SO_4/MgSO_4/H_2O$ a 25 °C. Devido à formação do composto duplo schoenite ($K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), uma solução estável em equilíbrio com os dois sais simples arcanite (K_2SO_4) e epsomite ($Mg(SO_4) \cdot 7H_2O$) não é possível a 25 °C. Dependendo da composição inicial da solução salina, a secagem completa da solução mistura dos dois sais simples conduz ou a uma mistura de arcanite e schoenite ou a uma mistura de epsomite e schoenite, mas nunca à associação de arcanite e epsomite. Este tipo de incompatibilidade entre dois sais simples verifica-se igualmente noutros conjuntos de sais que não a arcanite e a epsomite. Hammecker (1993) apresenta os diagramas de equilíbrio para os sistemas $Na^+/Ca^{2+}/SO_4^{2-}$ e $Na^+/K^+/SO_4^{2-}$ que mostram a existência de incompatibilidade entre cada par de minerais de sais solúveis simples, isto é, entre a thenardite e a anidrite por um lado (devido à formação de glauberite) e entre a thenardite e a arcanite por outro (devido à formação da aptitalite).

De facto, algumas das eflorescências do Edifício do Largo do Paço e do Hospital de Santo António parecem confirmar esta incompatibilidade, nomeadamente as seguintes amostras:

- do Arquivo Distrital no Edifício do Largo do Paço onde Alves e Sequeira Braga (1993, 1994, 1996) referem a presença de thenardite (Na_2SO_4) e aptitalite ($NaK_3(SO_4)_2$), mas não de arcanite (K_2SO_4);
- P5.118 e P5.119 de eflorescências do exterior do Hospital de Santo António em que cristalizaram o gesso ($Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$) e a singenite ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$), mas não a arcanite;

- P5.124 e P5.126 de eflorescências do interior do hospital onde se identificaram o gesso e a glauberite ($Na_2Ca(SO_4)_2$), mas não a thenardite.

No entanto, nas amostras de eflorescências P5.120 e P5.128 do Hospital de Santo António, a glauberite aparece associada ao gesso e à thenardite, contrariando os resultados obtidos pelo modelo de Steiger (1996) e Steiger e Zeunert (1996) e os de Hammecker (1993). Este facto poderá dever-se a cristalizações de sais solúveis a partir de sucessivas soluções salinas de composições muito diversas, uma vez que, para além dos três minerais referidos, aparecem igualmente associados nas amostras P5.120 e P5.128 respectivamente a halite e a halite e a soda niter, os quais deverão introduzir modificações nas condições de cristalização do gesso, thenardite e glauberite. Esta hipótese vem pois reforçar o facto de aparecerem associados numa mesma amostra minerais de sais solúveis de graus de solubilidade muito distintos, como o gesso e a soda niter, contrariando, como foi referido anteriormente, o modelo preconizado por Arnold (1984) e Arnold e Zehnder (1987, 1988, 1989) do zonamento em altura dos minerais de sais solúveis de acordo com a sua solubilidade.

Segundo Hammecker (1993), a formação de eflorescências está ligada a uma alimentação contínua e a uma forte evaporação das soluções contidas na rede porosa das rochas, testemunhando condições hídricas que permitem a evaporação ao nível da superfície e, consequentemente, de um balanço hídrico positivo. Contrariamente às crostas negras de gesso, as eflorescências são efémeras, uma vez que os sais que as constituem são facilmente redissolvidos ou durante os episódios de precipitação ou simplesmente pelo aumento da humidade relativa do ar, recristalizando depois algures onde as condições de evaporação o permitam.

A evolução dos hábitos cristalinos durante o período de vida das eflorecências foi estudada por Arnold e Kueng (1985), Arnold e Zehnder (1985, 1987, 1989) e Zehnder e Arnold (1988, 1989). As eflorescências estão, por outro lado, sujeitas a uma evolução resultante de fenómenos de hidratação, desidratação, dissolução e recristalização dos minerais de sais solúveis que as compõem.

Arnold e Kueng (1985) e Arnold e Zehnder (1985) observam, de entre as transformações teoricamente possíveis, o envelhecimento das eflorescências, a hidratação-desidratação e a dissolução-recristalização dos sais e ainda o crescimento lateral das eflorescências. Os autores verificam que os fenómenos de hidratação-desidratação não são tão preponderantes como habitualmente é considerado. A hidratação da thenardite é, na realidade, um fenómeno raro, ocorrendo, isso sim, a cristalização da mirabilite, seguida da sua desidratação com transformação em thenardite. Esta transformação dá-se através dos processos estudados por Charola e Weber (1992), Mc Mahon et al. (1992) e Dohene (1994), anteriormente referidos em 3.2.6.1 e, que conduzem a estruturas microporosas constituídas por cristais submicrónicos de thenardite, observadas em eflorescências do Hospital de Santo António (Fig. 3.41 c,d,e,f). Arnold e Kueng

(1985), Arnold e Zehnder (1985) e Arnold (1996) observam, nas ruínas de Grasburg, perto de Berna, a formação de eflorescências de cristais eriçados de mirabilite e natron durante a parte da manhã e a sua desidratação em thenardite e termonatrite poucos minutos após a incidência do Sol sobre as mesmas. Durante a noite, as eflorescências dissolvem-se para de novo recristalizarem durante a manhã seguinte. Klemm e Siedel (1996) observaram a transformação integral de eflorescências de epsomite em hexahidrite ao fim de noventa minutos de exposição sob uma temperatura de 21° C e uma humidade relativa de 45%. Os cristais de hexahidrite transformaram-se posteriormente em epsomite, quando submetidos a temperatura igual, mas a uma humidade relativa de 65%. Este experiência laboratorial sob condições climáticas moderadas idênticas às registadas nas fachadas dos monumentos mostra a reversibilidade completa do processo de hidratação-desidratação das duas fases de sulfato de magnésio estudadas, processo ligado a variações de volume que podem originar pressões de hidratação no interior dos poros de pedras e argamassas. Este fenómeno de transformação cíclica da epsomite em hexahidrite e vice-versa, resultado de variações da humidade relativa do ar, foi igualmente observado por Freitas et al. (1997) na agência do Banco de Portugal em Braga.

Arnold e Kueng (1985) e Arnold e Zehnder (1985) referem que a maior parte das transformações dos sais e dos seus agregados, incluindo o envelhecimento e a hidratação-desidratação, resultam de fenómenos de dissolução e recristalização total ou parcial. A dissolução ocorre quando uma solução subsaturada de determinada origem é fornecida aos cristais de sais ou quando a solubilidade, dependente da temperatura, aumenta por variação da mesma. A humidade pode ser fornecida pela chuva, pelo solo e pela condensação. Se estão presentes sais higroscópicos, o que normalmente é o caso, a água condensa nas superfícies dos cristais, bem abaixo do ponto de orvalho do ar ambiente, formando soluções concentradas do sal dissolvido. Em salas interiores, a água do ar e das paredes produz a dissolução e a recristalização sasonal dos minerais de sais solúveis. Os ciclos de dissolução-recristalização originam deteriorações que podem ter efeitos desastrosos em frescos ou nas pedras. O aquecimento das salas diminui muito a humidade relativa do ar, provocando a cristalização de sais sob a forma de eflorescências. Arnold e Zehnder (1988) referem a formação de eflorescências de soda niter na Colegiada de Bellinzona, na Suiça, quando a humidade relativa, influenciada por períodos secos que ocorrem no exterior, baixa dos 60%, dissolvendo-se quando este valor é ultrapassado.

3.2.7 - Análises químicas de sais solúveis

Análises químicas de sais solúveis obtidas a partir de extractos solúveis de amostras deterioradas de monumentos têm sido utilizadas com o propósito de determinar todos os iões de minerais de sais solúveis presentes, mesmo que em diminutas quantidades, permitindo por vezes

detectar a presença de iões de minerais de sais solúveis não identificados por outras técnicas analíticas, nomeadamente por DRX, MEV-EDS e EIV.

Num trabalho de dessalinização de paredes pintadas com aplicação da técnica de emplastros, realizado na Igreja de St. Georgen, na Áustria, Weber (1993) e Weber et al. (1996) poderam comprovar, por análise quantitativa dos iões de sais solúveis, os estudos realizados por Arnold (1984, 1996) e Arnold e Zehnder (1987, 1988, 1989) que indicavam um zonamento vertical dos sais segundo uma ordem crescente de solubilidade e higroscopicidade. Situações idênticas são referidas por Fassina (1996) em estudos realizados na Igreja de Santa Marija Ta' Cwerra em Malta.

Além do gradiente vertical de concentração de sais, existe igualmente um gradiente horizontal que resulta de o teor em água ser usualmente maior no interior da pedra do que na vizinhança da superfície em que normalmente tem lugar a evaporação. Este facto foi comprovado por Weber (1993) e Weber et al. (1996) que verificaram a concentração de sais menos solúveis, designadamente o gesso, em zonas subsuperficiais, originando placas e plaquetas e, a concentração de sais mais solúveis sobre a superfície, constituindo eflorescências. Em estudos efectuados em monumentos graníticos da Galiza afectados por placas e plaquetas, Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1989) e Silva Hermo et al. (1994) verificaram que os iões SO_4^{2-} e Ca^{2+} são os iões maioritários, estando em proporção idêntica à do gesso. Estes iões concentram-se geralmente nos primeiros milímetros abaixo das placas e plaquetas. Nas zonas mais expostas aos agentes atmosféricos, o ião SO_4^{2-} e o ião Ca^{2+} tendem a acumular-se imediatamente sob as placas e plaquetas em percentagens que oscilam entre os 50 e 90 % do total de sais solúveis, diminuindo estas percentagens de forma brusca à medida que aumenta a profundidade no silhar. Se o perfil corresponde a zonas mais protegidas da influência exterior, os iões SO_4^{2-} e Ca^{2+} aparecem mais repartidos ao longo do perfil. Os restantes iões apresentam teores muito mais baixos e não exibem variações importantes com a profundidade da pedra, qualquer que seja a condição de exposição aos agentes atmosféricos. Situação paralela é referida por Fassina et al. (1996c) no trabalho de dessalinização de placas de revestimento de mármore efectuado no interior da Igreja de S. Maria dei Miracoli em Veneza. A técnica de dessalinização aplicada consistiu na imersão das placas de revestimento em tinas com água desionizada. Neste caso, a velocidade de remoção dos minerais de sais salinos foi controlada pelos teores dos aniões presentes nas sucessivas soluções de imersão utilizadas na dessalinização. Os autores verificaram que a velocidade de remoção dos sulfatos era bastante superior à dos cloretos e que a sua remoção foi praticamente total, contrariamente ao que sucedeu com os cloretos. Concluiram que o gesso se concentrava na superfície, permitindo uma remoção rápida e total, enquanto que os cloretos tinham uma distribuição mais ou menos uniforme ao longo de toda a espessura das placas de mármore, não possibilitando uma remoção rápida nem integral.

As análises dos extractos solúveis possibilitam, por vezes, a identificação de algumas das fontes de sais. Cooper et al. (1991), Cooper et al. (1993) e Cooper (1994) estudaram os fenómenos de deterioração no Trinity College em Dublin, construído sobretudo em granito, mas em que se recorreu ao calcário em peças e blocos mais trabalhados ou com fins meramente estéticos. Foram estudadas duas fachadas idênticas com a mesma orientação, uma contendo elementos de calcário nos parapeitos das janelas e nas cornijas, outra apenas contendo o granito como pedra de construção. A observação macroscópica mostra que os blocos de granito localizados imediatamente sob os elementos de calcário evidenciam uma deterioração bastante mais avançada relativamente aos blocos imediatamente adjacentes, mas que não são influenciados pelo calcário. As análises de sais solúveis obtidas em amostras de blocos de granitos pertencentes às duas fachadas, localizados sob elementos de calcário ou situados imediatamente ao lado dos blocos precedentes sem serem influenciados pelos referidos elementos de calcário mostram que:

- os teores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} são mais elevados na fachada que contém os elementos de calcário;
- os blocos sob os parapeitos em calcário mostram teores em Ca^{2+} e SO_4^{2-} cerca de 10 a 15 vezes mais elevados que os respeitantes aos blocos imediatamente adjacentes, não influenciados pelos elementos de calcário;
- os elevados teores em Ca^{2+} e SO_4^{2-} coincidem com os blocos mais deteriorados que, no caso da fachada onde não foram utilizados elementos de calcário, coincidem com os locais abrigados da acção lixiviante da água da chuva.

As condições de formação e localização dos filmes negros não propiciam, pelo contrário, a cristalização extensiva de sais solúveis. As percentagens totais de sais solúveis obtidas por Castro et al. (1988), LNEC (1991b) e Delgado Rodrigues et al. (1994) em amostras de filmes negros da Igreja dos Clérigos, no Porto, são muito baixas (0,37%), tendo sido detectada a presença de pequena quantidade de cloretos e vestígios de nitratos, nitritos e fosfatos. Estes resultados confirmam portanto a ausência ou quase inexistência de minerais de sais solúveis neste tipo de patologia, tal como foi referido em 3.2.6.5.

No Hospital de Santo António foram analisadas vinte e oito amostras dos seguintes tipos:

- duas amostras de paredes interiores não deterioradas após a construção do monumento;
- oito amostras de desagregação granular (fachada Este);
- oito amostras de desagregação granular (fachada Sul);
- quatro amostras de duas placas e respectivos materiais pulverulentos (fachada Este);
- cinco amostras de crostas negras (fachada Este);
- uma amostra de pó e sujidades depositados essencialmente por via seca (fachada Este).

Para efeito de comparação analisaram-se também os extractos solúveis das amostras P3 e P4.1 de rocha meteorizada compacta de granito do Porto, recolhidas respectivamente num afloramento situado no hospital e na pedreira da Trindade, com grau de meteorização idêntico ao das amostras obtidas nas paredes interiores do Hospital de Santo António.

Foram ainda analisados os extractos solúveis de seis amostras de argamassas de cimento Portland e de cal, cujos resultados serão apresentados e discutidos no ponto 3.2.8.

No Quadro 3.8 são apresentados os resultados dos iões Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} presentes nos extractos de sais solúveis das trinta amostras analisadas e os valores da condutividade e do pH da solução, permitindo retirar as seguintes conclusões:

Quadro 3.8 - Resultados dos extractos solúveis de amostras deterioradas do Hospital de Santo António.

ANÁLISE QUÍMICA DE SAIS SOLÚVEIS - HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO										
AMOSTRA	CONDUTIVIDADE (µS/cm)	pH	Na+(%)	K+(%)	Ca2+(%)	Mg2+(%)	Cl-(%)	NO3-(%)	SO4 2-(%)	TOTAL (%)
GRANITO DO PORTO - PEDREIRA DA TRINDADE E AFLORAMENTO LOCALIZADO NO HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO										
P3	34	6,6	0,012	0,025	0,014	0,0006	0,004	0,001	0,008	0,065
P4.1	35	7,1	0,011	0,031	0,014	0,0007	0,004	0,001	0,005	0,067
INTERIOR DO HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO (AMOSTRAS NÃO DETERIORADAS APÓS A CONSTRUÇÃO)										
P1	40	6,3	0,011	0,020	0,001	0,0002	0,004	0,001	0,022	0,059
P2	44	6,5	0,011	0,024	0,001	0,0002	0,006	0,001	0,017	0,060
DESAGREGAÇÃO GRANULAR - FACHADA ESTE										
P5.9.1	637	7,1	0,049	0,16	0,26	0,022	0,093	0,069	0,86	1,51
P5.9.2	637	5,9	0,042	0,078	0,33	0,0088	0,12	0,077	0,94	1,60
P5.16	658	5,4	0,12	0,16	0,57	0,012	0,16	0,17	1,8	3,0
P5.17	1070	5,2	0,10	0,10	1,1	0,003	0,22	0,17	2,9	4,6
P5.39	592	7,4	0,07	0,14	0,42	0,003	0,19	0,15	1,2	2,2
P5.41	599	7,1	0,07	0,07	0,36	0,006	0,13	0,13	1,1	1,9
P5.61	126	5,8	0,02	0,07	0,02	0,004	0,06	0,01	0,14	0,32
P5.62	819	5,9	0,17	0,12	0,53	0,015	0,25	0,26	1,7	3,0
DESAGREGAÇÃO GRANULAR - FACHADA SUL										
P6.1.1	289	8	0,026	0,040	0,16	0,0054	0,045	0,023	0,29	0,59
P6.1.2	338	8	0,037	0,08	0,19	0,0072	0,070	0,042	0,30	0,72
P6.2	389	7,7	0,049	0,11	0,19	0,012	0,097	0,011	0,48	0,95
P6.3	338	7,8	0,034	0,070	0,18	0,0084	0,049	0,055	0,45	0,85
P6.8	221	7,1	0,07	0,15	0,12	0,008	0,14	0,19	0,21	0,89
P6.9	265	6,1	0,20	0,22	0,19	0,017	0,28	0,69	0,32	1,92
P6.11	215	6,1	0,05	0,07	0,06	0,004	0,09	0,15	0,12	0,54
P6.13	149	5,6	0,03	0,08	0,03	0,005	0,03	0,01	0,16	0,34
PLACAS - FACHADA ESTE										
P5.20	23,7	4,9	0,03	0,03	0,004	0,0007	0,003	nd	0,06	0,1277
P5.21	425	4,3	0,02	0,05	0,65	0,003	0,005	nd	1,7	2,428
P5.52	788	4,4	0,06	0,07	0,96	0,003	0,1	0,12	2,0	3,313
P5.53	1769	4,5	0,07	0,10	2,8	0,005	0,12	0,28	6,9	10,275
CROSTAS NEGRAS - FACHADA ESTE										
P5.38	1630	5,1	0,10	0,10	2,9	0,019	0,14	0,20	6,3	9,8
P5.42	1710	5,2	0,05	0,08	2,9	0,004	0,05	0,12	7,1	10,3
P5.60	1470	5,2	0,06	0,12	2,9	0,006	0,12	0,28	7,0	10,5
P5.63	1170	5,7	0,04	0,17	3,3	0,008	0,36	0,27	7,7	11,8
P5.115	2314	4,3	0,15	0,04	3,1	0,029	0,09	0,18	8,4	11,989
PÓ + SUJIDADES DEPOSITADAS										
P5.121	1954	5,0	0,56	0,14	2,2	0,073	0,55	0,14	5,1	8,763

- os valores da condutividade e os teores de todos os iões são bastante maiores nas amostras das diferentes patologias relativamente aos valores das quatro amostras meteorizadas de granito do Porto e das paredes interiores do Hospital de Santo António, conforme se pode observar na Fig. 3.42;

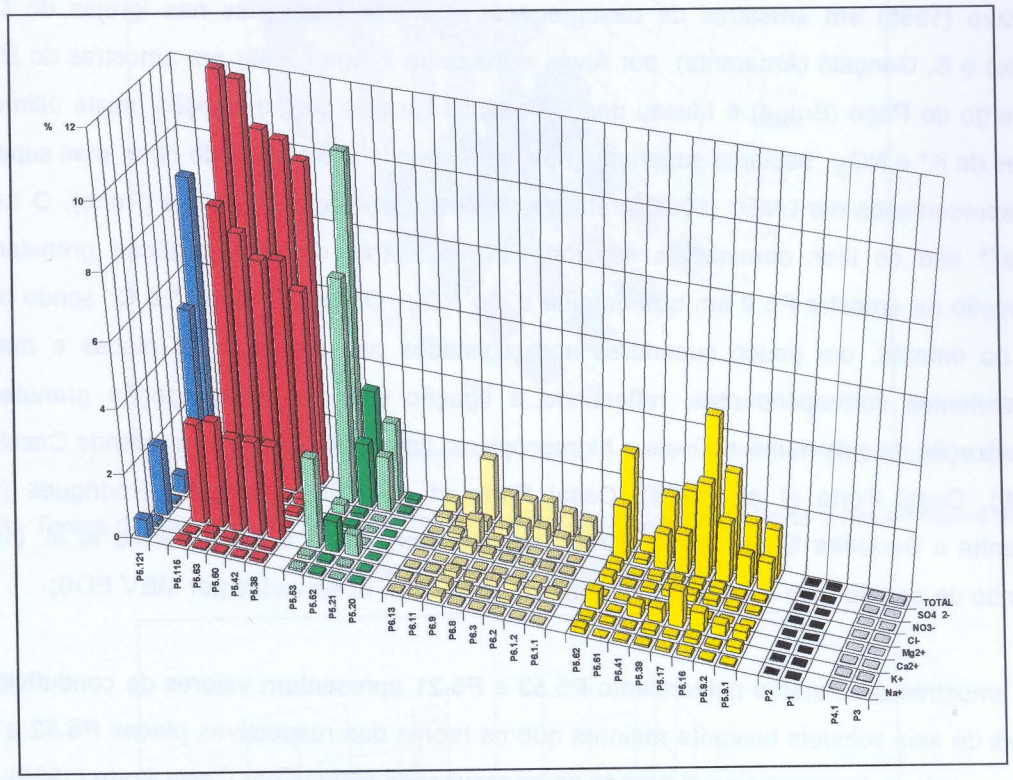

Fig. 3.42 - Teores de sais solúveis de trinta amostras do Hospital de Santo António.

As amostras meteorizadas de granito do Porto estão representadas a branco, as de paredes interiores do hospital a preto, as de desagregação granular da fachada Este a amarelo, as de desagregação granular da fachada Sul a amarelo claro, as de placas e respectivos materiais pulverulentos a verde e verde claro, as de crostas negras a vermelho e as de pó depositado a azul.

- os valores da condutividade e os teores de todos os iões são muito baixos e todos da mesma ordem de grandeza quer nas duas amostras meteorizadas de granito do Porto quer nas duas amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António, conforme se pode observar nas Fig. 3.42 e 3.43. Confirma-se, portanto, que as amostras P1 e P2 de paredes interiores do monumento não foram afectadas pela acção de sais solúveis, podendo ser consideradas como representativas de vários graus de meteorização inicial das pedras do hospital. Os teores nas quatro amostras são idênticos aos apresentados por Casal Porto (1989) e Casal Porto et al. (1989) relativamente às amostras de rocha fresca e meteorizada, obtidas em pedreiras e utilizadas na construção de monumentos graníticos da Galiza e, aos valores obtidos por Alves e Sequeira Braga (1993) em amostras de granito de Braga recolhidas em pedreira;

- as amostras de desagregação granular recolhidas na fachada Este apresentam valores de condutividade e teores de sais solúveis superiores aos das amostras de desagregação granular recolhidas na fachada Sul (Fig. 3.42, 3.44 e 3.45), mostrando a influência da orientação relativamente aos ventos chuvosos de Sudoeste e Sul que proporcionam uma maior lixiviação de sais na fachada voltada para Sul. Os teores dos iões de sais solúveis são, no conjunto de todas as amostras, da mesma ordem de grandeza dos teores apresentados por LNEC (1991a) e Cravo (1995) em amostras de desagregação granular recolhidas nas Igrejas do Carmo (Porto) e S. Gonçalo (Amarante), por Alves e Sequeira Braga (1993) em amostras do Edifício do Largo do Paço (Braga) e Museu dos Biscainhos (Braga) com excepção, neste último, dos teores de K^+ e NO_3^-, bastante superiores no museu devido à presença do niter, mas superiores aos apresentados por LNEC (1991a) relativamente à Igreja dos Carmelitas (Porto). O SO_4^{2-} e o Ca^{2+} são os iões dominantes em todas as amostras de desagregação granular com excepção da amostra P6.9 em que domina o ião NO_3^-. Os teores de Na^+ e Cl^- sendo baixos, são no entanto, um pouco superiores aos registados nas amostras de placas e materiais pulverulentos correspondentes, reflectindo a ligação entre a desagregação granular e a cristalização de sais muito solúveis e higroscópicos, como aliás já haviam referido Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1989), Casal Porto et al. (1991), Delgado Rodrigues (1991), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994), Hammecker (1993) e Silva Hermo et al. (1996b), estando de acordo com a presença da halite e soda niter, observadas por MEV-EDS;

- as amostras de material pulverulento P5.53 e P5.21 apresentam valores de condutividade e teores de sais solúveis bastante maiores que os teores das respectivas placas P5.52 e P5.20 sob as quais se formaram, confirmando-se os resultados obtidos por Casal Porto (1989), Casal Porto et al. (1989), Alves e Sequeira Braga (1993, 1996), Silva Hermo et al. (1994) e Silva Hermo et al. (1996b). Além disso, as amostras P5.52 e P5.53, recolhidas sob uma arcada em zona abrigada da chuva, apresentam teores muito superiores aos das amostras P5.20 e P5.21, recolhidas em zona exposta aos agentes climáticos, como se pode observar nas Fig. 3.42 e 3.46. Os iões dominantes nas quatro amostras são o SO_4^{2-} e o Ca^{2+}, associados à cristalização do gesso;

- as amostras de crostas negras são as que apresentam condutividades mais elevadas e maior quantidade total de sais solúveis (9,8 a 12,0%) sobretudo devido aos elevados teores de SO_4^{2-} e Ca^{2+}, dado que os teores dos restantes iões são da mesma ordem de grandeza dos das amostras de desagregação granular e placas, tal como se pode observar nas Fig. 3.42 e 3.47. As percentagens totais de sais solúveis das crostas negras do Hospital de Santo António são inferiores às referidas por Maravelaki et al. (1991), relativas às crostas negras dendríticas formadas em monumentos venezianos construídos com pedra de Istria em zonas protegidas da chuva (17 a 70%), mas superiores aos valores exibidos pelas crostas negras compactas

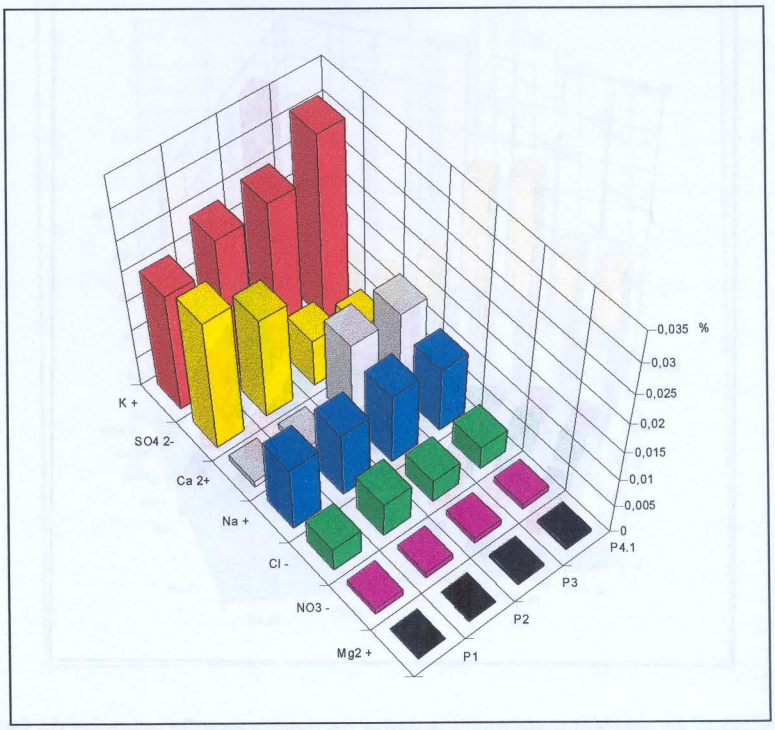

Fig. 3.43 - Teores de sais solúveis das amostras meteorizadas de granito do Porto e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António.

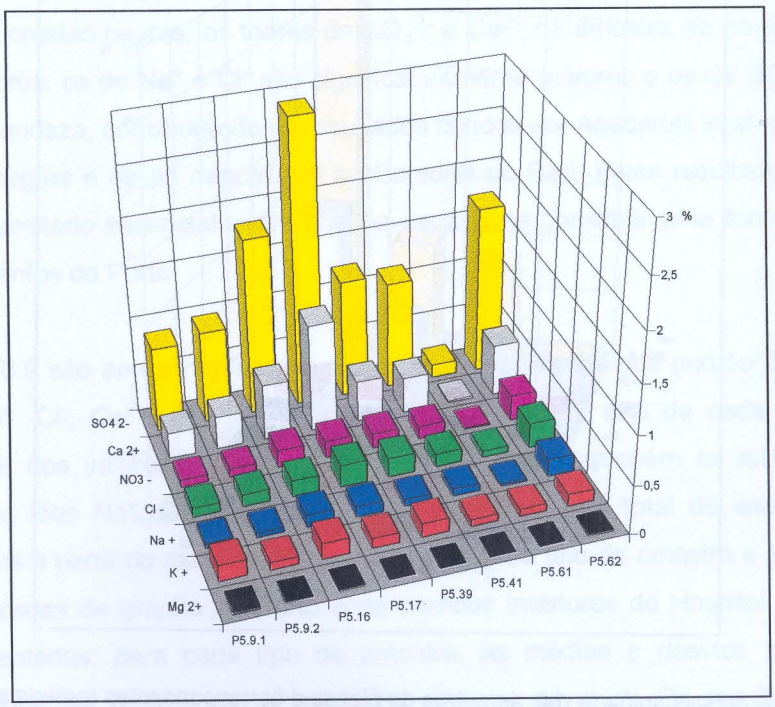

Fig. 3.44 - Teores de sais solúveis das amostras de desagregação granular da fachada Este.

formadas nos mesmos monumentos em zonas não protegidas, sujeitas a lixiviação (2,3 a 6,7%). As percentagens de SO_4^{2-} (6,3 a 8,4%) nas crostas negras do Hospital de Santo

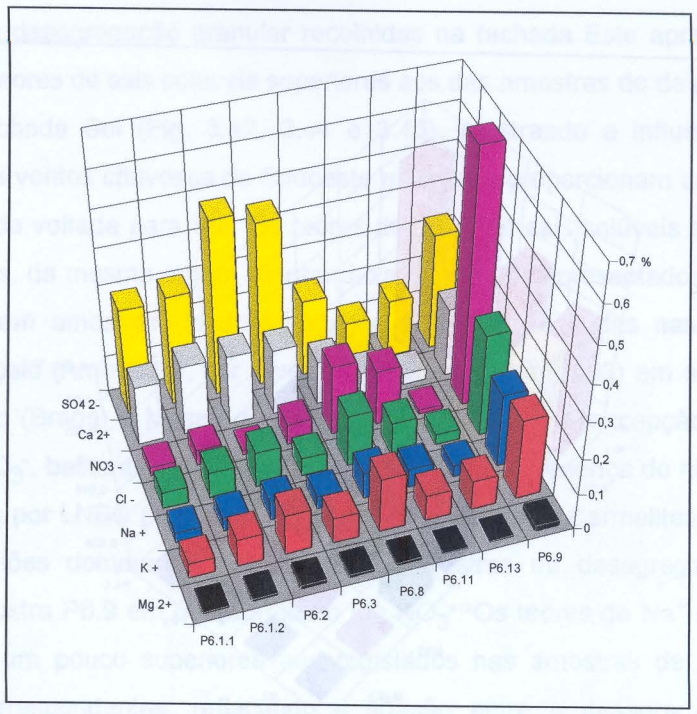

Fig. 3.45 - Teores de sais solúveis das amostras de desagregação granular da fachada Sul.

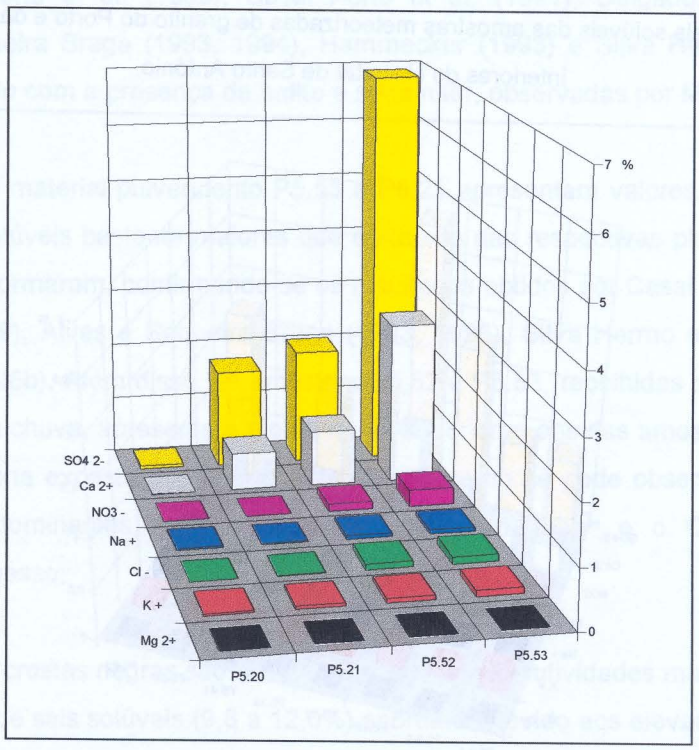

Fig.3.46 - Teores de sais solúveis das amostras de placas e correspondentes materiais pulverulentos da fachada Este.

António são intermédias relativamente às apresentadas por Roekens et al. (1991) para as crostas negras do Mosteiro dos Jerónimos (0,26 a 29%);

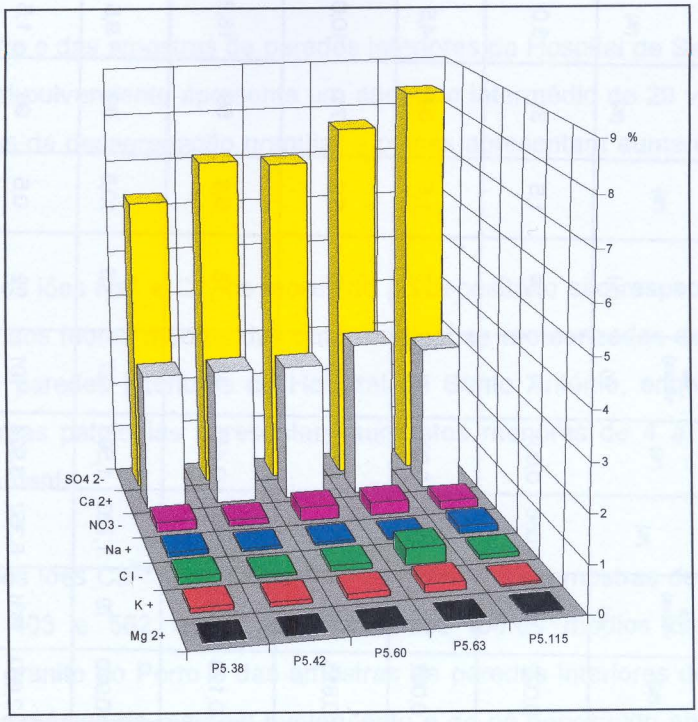

Fig. 3.47 - Teores de sais solúveis de amostras de crostas negras da fachada Este.

- a amostra P5.121 de pó depositado apresenta condutividade alta, elevados teores de iões, nomeadamente de SO_4^{2-} e Ca^{2+} e os teores máximos de Na^+ e Cl^- (Fig. 3.42). No que concerne às crostas negras, os teores de SO_4^{2-} e Ca^{2+} da amostra de pó depositado são um pouco inferiores, os de Na^+ e Cl^- são significativamente maiores e os de NO_3^- são da mesma ordem de grandeza, corroborando os resultados obtidos por Amicarelli et al. (1991) em estudos de crostas negras e de pó depositado na Catedral de Bari. Estes resultados mostram que o material depositado essencialmente por via seca pode constituir uma fonte de sais solúveis nos monumentos do Porto.

No Quadro 3.9 são apresentados os valores médios e os desvios padrão da condutividade e dos teores de Na^+, Cl^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-} e da percentagem total de sais de cada tipo de amostras, calculados a partir dos valores do Quadro 3.8. Apresentam-se também os aumentos médios da condutividade, dos iões Na^+, Cl^-, Ca^{2+}, SO_4^{2-} e da percentagem total de sais de cada tipo de amostra, calculados a partir da razão entre as médias de cada tipo de amostra e a média das quatro amostras meteorizadas de granito do Porto e de paredes interiores do Hospital de Santo António. São ainda apresentadas, para cada tipo de amostra, as médias e desvios padrão das razões $\%(Na^+ + Cl^-)$ / %(total de sais) e $\%(Ca^{2+} + SO_4^{2-})$ / %(total de sais). Os resultados permitem as seguintes conclusões:

- em relação à condutividade, os valores do pó depositado e da média das crostas negras são respectivamente 52 e 44 vezes superiores ao valor médio das quatro amostras meteorizadas

Quadro 3.9 - Médias e desvios padrão da condutividade, de alguns iões e do total de sais e, aumentos médios relativos à média das amostras de granito do Porto meteorizado e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António.

	Condutividade			Na^+			Cl^-			Ca^{2+}			SO_4^{2-}			Total de sais			%(Na^++Cl^-) / %(Total de sais)		%(Ca^{2+}+SO_4^{2-}) / %(Total de sais)	
	Média (µS/cm)	Desvio padrão (µS/cm)	Aumento (Número de vezes) (*)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Aumento (Número de vezes) (*)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Aumento (Número de vezes) (*)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Aumento (Número de vezes) (*)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Aumento (Número de vezes) (*)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Aumento (Número de vezes) (*)	Média (%)	Desvio padrão (%)	Média (%)	Desvio padrão (%)
Granito do Porto meteorizado - N=2	34	0,5	1	0,012	0,001	1	0,004	0,000	1	0,014	0,000	1	0,006	0,002	1	0,066	0,001	1	24	1,5	31	3,0
Paredes interiores do hospital - N=2	42	2,0	1	0,011	0,000	1	0,005	0,001	1	0,001	0,000	1	0,020	0,002	1	0,060	0,001	1	26	1,5	34	4,5
Desagregação granular fachada Este - N=8	642	246,3	17	0,080	0,045	7	0,153	0,060	34	0,449	0,293	60	1,363	0,813	105	2,266	1,197	36	12	5,3	74	10,0
Desagregação granular fachada Sul - N=8	276	73,8	7	0,062	0,054	5	0,100	0,075	22	0,140	0,060	20	0,291	0,120	22	0,850	0,447	13	18	5,8	55	18,8
Placas fachada Este - N=2	406	382,2	11	0,045	0,015	4	0,052	0,048	12	0,482	0,478	64	1,030	0,970	79	1,720	1,593	27	16	10,5	80	9,5
Material pulverulento fachada Este - N=2	1097	672,0	29	0,045	0,025	4	0,062	0,058	14	1,725	1,075	230	4,300	2,600	331	6,352	3,924	101	2	0,5	96	1,5
Crostas negras fachada Este - N=5	1659	376,1	44	0,080	0,040	7	0,152	0,108	34	3,020	0,160	403	7,300	0,707	562	10,878	0,863	173	2	0,6	95	1,5
Pó depositado fachada Este - N=1	1959	0	52	0,560	0	49	0,550	0	122	2,200	0	293	5,100	0	392	8,763	0	139	13	0	83	0

(*) - Aumento calculado relativamente à média das duas amostras de granito do Porto meteorizado e das duas amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António.

de granito do Porto e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António, o valor médio do material pulverulento apresenta um aumento intermédio de 29 vezes, enquanto que os valores médios da desagregação granular e placas apresentam aumentos menores de 7 a 17 vezes;

- relativamente aos iões Na^+ e Cl^-, os teores do pó depositado são respectivamente 49 e 122 vezes superiores aos teores médios das quatro amostras meteorizadas de granito do Porto e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António, enquanto que os teores médios das diversas patologias apresentam aumentos menores de 4 a 7 vezes e 12 a 34 vezes, respectivamente;

- relativamente aos iões Ca^{2+} e SO_4^{2-}, os teores médios das amostras de crostas negras são respectivamente 403 e 562 vezes superiores aos teores médios das quatro amostras meteorizadas de granito do Porto e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António, os teores médios de material pulverulento e do pó depositado apresentam aumentos intermédios de 230 a 293 vezes e 331 a 392 vezes, respectivamente, enquanto que os teores médios da desagregação granular e das placas apresentam aumentos menores de 20 a 64 vezes e 22 a 105 vezes, respectivamente;

- em relação ao total de iões de sais solúveis, os quantitativos médios das amostras de crostas negras, pó depositado e material pulverulento são respectivamente 173, 139 e 101 vezes maiores que o quantitativo médio das quatro amostras meteorizadas de granito do Porto e das amostras de paredes interiores do Hospital de Santo António, enquanto que os quantitativos médios das amostras de placas e desagregação granular são apenas 13 a 36 vezes superiores;

- relativamente à razão $\%(Na^+ + Cl^-)$ / %(total de sais), as amostras de placas, desagregação granular e pó depositado apresentam valores médios compreendidos entre 12 a 18%, muito superiores aos das amostras de crostas negras e material pulverulento (2%);

- relativamente à razão $\%(Ca^{2+} + SO_4^{2-})$ / %(total de sais), as amostras de material pulverulento e crostas negras exibem os valores médios máximos (96 e 95%, respectivamente), o pó depositado e as placas valores médios de 83 e 80% respectivamente e as amostras de desagregação granular valores médios inferiores (55 a 74%).

Na Fig. 3.48 projectaram-se os valores da condutividade e os teores totais de sais, apresentados no Quadro 3.8, referentes às trinta amostras analisadas. Na mesma figura projectou-se a curva que melhor se ajusta aos valores da condutividade e da percentagem total de sais. A

equação ajustada, de expressão % (total de sais) = 8,3204 × 10^{-4} × (condutividade)^{1,2419}, apresenta um elevado coeficiente de correlação r = 0,972. Verifica-se assim a existência de uma correlação significativa entre a condutividade e o teor total de iões dos extractos solúveis das amostras.

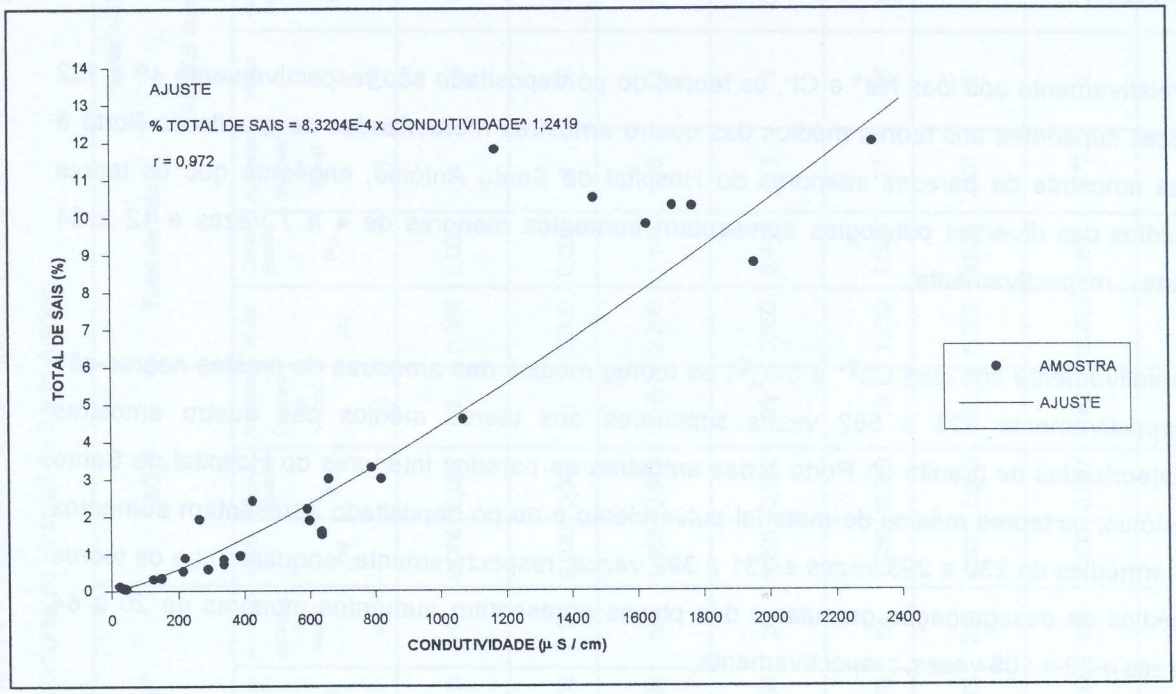

Fig. 3.48 - Correlação estatística entre os valores da condutividade e os teores totais de iões dos extractos solúveis de amostras meteorizadas de granito do Porto e do Hospital de Santo António.

Atendendo ainda ao Quadro 3.8, projectaram-se na Fig. 3.49 os teores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} das amostras de patologias do Hospital de Santo António e do pó depositado essencialmente por via seca. Obteve-se uma forte correlação linear entre os valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} (r = 0,995). A projecção da equação linear ajustada, de expressão SO_4^{2-} = 0,0729 + 2,3969 × Ca^{2+}, quase coincide com a projecção da expressão SO_4^{2-} = 2,3967 × Ca^{2+} representativa da composição do gesso. Estes resultados mostram que o gesso é o único sulfato presente em quantidades significativas nas amostras de desagregação granular, placas, material pulverulento e crostas negras.

Na Fig. 3.50 e atendendo uma vez mais ao Quadro 3.8, projectaram-se os teores de Na^+ e Cl^- das amostras de desagregação granular das fachadas Este e Sul. Uma correlação linear foi estatisticamente ajustada aos valores de Na^+ e Cl^-. A equação de expressão Cl^- = 0,0316 + 1,3355 × Na^+, com um elevado coeficiente de correlação r = 0,920, projecta-se na vizinhança da da equação Cl^- = 1,5421 × Na^+ representativa da composição da halite.

Estes resultados estão de acordo com os sais identificados por DRX, EIV e MEV-EDS nas várias patologias. De facto, o gesso é o principal mineral de sais solúveis presente nas crostas

negras, placas e material pulverulento, enquanto que o gesso ou o gesso e halite são os principais minerais de sais solúveis presentes nas amostras de desagregação granular, respectivamente das fachadas Sul e Este.

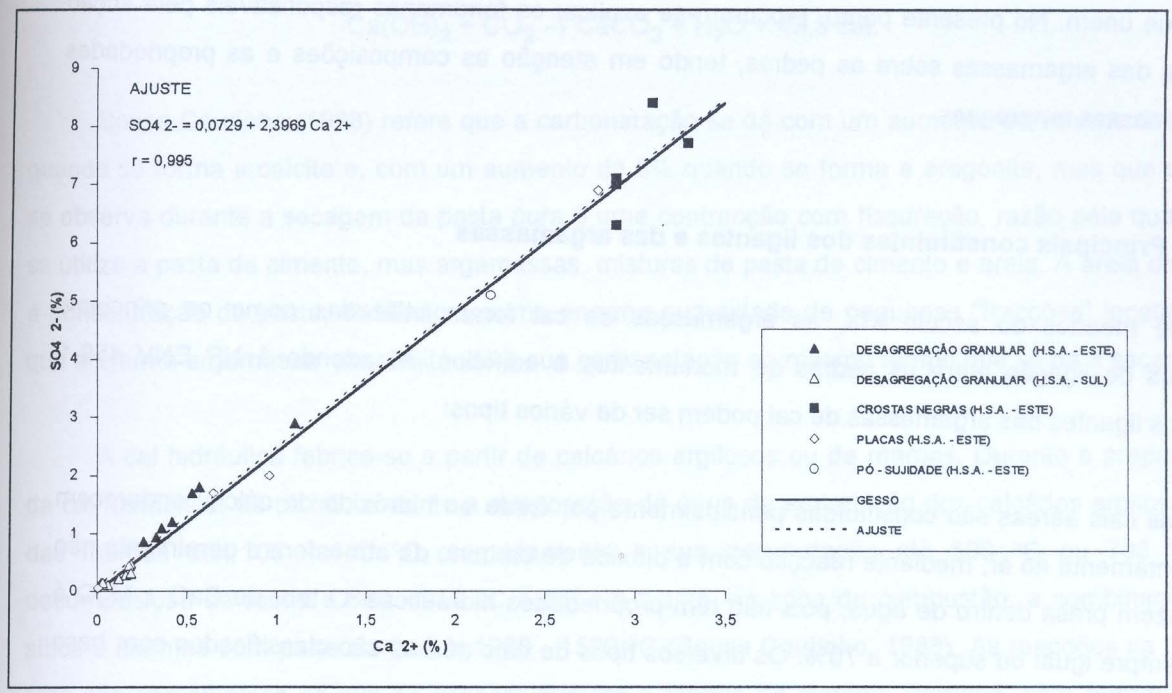

Fig. 3.49 - Correlação estatística linear entre os valores de Ca^{2+} e SO_4^{2-} dos extractos solúveis de amostras de patologias do Hospital de Santo António.

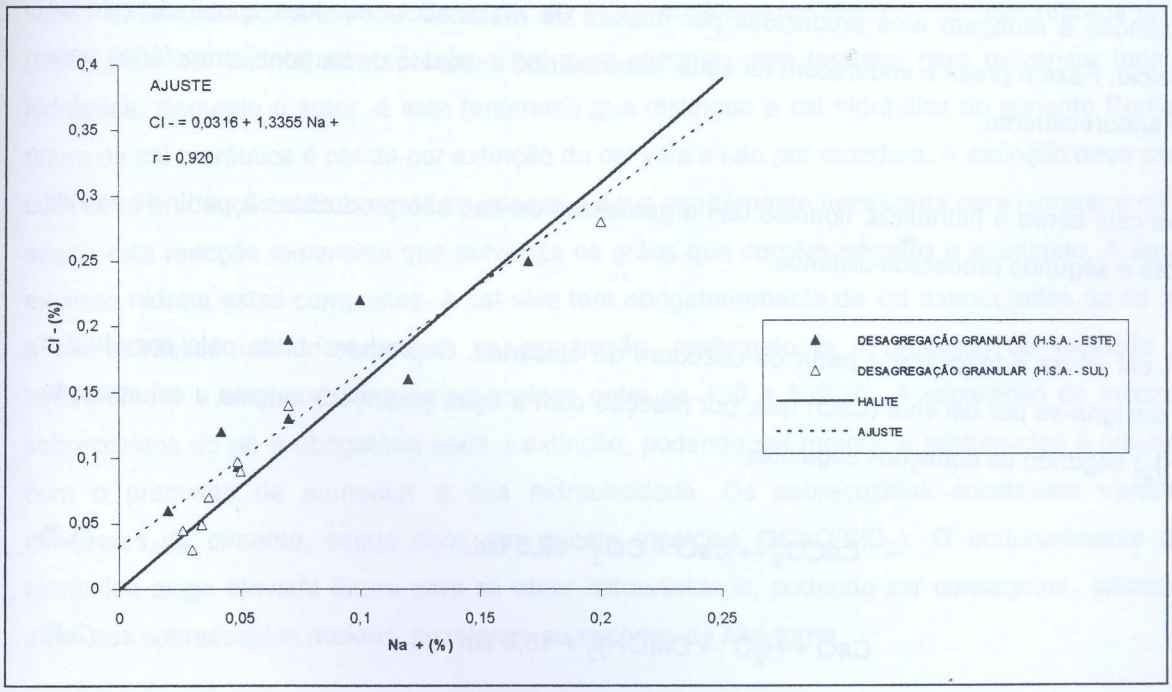

Fig. 3.50 - Correlação estatística linear entre os valores de Na^{+} e Cl^{-} dos extractos solúveis de amostras de desagregação granular do Hospital de Santo António.

3.2.8 - Estudo das argamassas

As argamassas utilizadas nas juntas dos monumentos e edifícios constituem materiais com composições mineralógicas e químicas e com propriedades físicas completamente distintas das das pedras que unem. No presente ponto, procuram-se explicar os fenómenos responsáveis pela acção agressiva das argamassas sobre as pedras, tendo em atenção as composições e as propriedades das argamassas empregues.

3.2.8.1 - Principais constituintes dos ligantes e das argamassas

Até meados do século XIX, as argamassas de cal foram utilizadas como os principais elementos de ligação entre as pedras de monumentos e edifícios. Atendendo à NP ENV 459-1 (1995), os ligantes das argamassas de cal podem ser de vários tipos:

- as cais aéreas são constituídas principalmente por óxido ou hidróxido de cálcio; endurecem lentamente ao ar, mediante reacção com o dióxido de carbono da atmosfera e geralmente não fazem presa dentro de água, pois não têm propriedades hidráulicas. O teor de CaO + MgO é sempre igual ou superior a 70%. Os diversos tipos de cais aéreas são classificados com base no teor de CaO + MgO;
- as cais hidráulicas são constituídas principalmente por silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio e hidróxido de cálcio, são produzidas por calcinação de calcários argilosos, com extinção e moagem e/ou produzidas por mistura de materiais adequados com hidróxido de cálcio. Fazem presa e endurecem na água, contribuindo o dióxido de carbono atmosférico para o endurecimento.

As cais aérea e hidráulica, ligantes das argamassas de cal, são produzidas a partir de rochas diferentes e segundo processos distintos.

A cal aérea é fabricada a partir da cozedura de calcários. O produto obtido pela cozedura a 894 °C designa-se por cal viva (CaO) que, por reacção com a água (extinção), origina a cal apagada ($Ca(OH)_2$) segundo as equações seguintes:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 42{,}5 \text{ cal.} \qquad (3.7)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 15{,}5 \text{ cal.} \qquad (3.8)$$

Quando a extinção se faz por imersão em água, obtém-se uma pasta que se pode utilizar como argamassa (cal aérea). Após a sua aplicação, a cal apagada endurece e carbonata-se lentamente, combinando-se com o CO_2 da atmosfera, de acordo com a equação 3.9.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + 42{,}5 \text{ cal.} \qquad (3.9)$$

Sousa Coutinho (1988) refere que a carbonatação se dá com um aumento de volume de 11%, quando se forma a calcite e, com um aumento de 3% quando se forma a aragonite, mas que o que se observa durante a secagem da pasta pura é uma contracção com fissuração, razão pela qual não se utiliza a pasta de cimento, mas argamassas, misturas de pasta de cimento e areia. A areia diminui a concentração da pasta, dividindo-a numa enorme quantidade de pequenas "fracções" localizadas que arejam a argamassa, possibilitando a sua carbonatação ao mesmo tempo que se dá a secagem.

A cal hidráulica fabrica-se a partir de calcários argilosos ou de margas. Durante a preparação da cal hidráulica, dá-se inicialmente a evaporação da água de embebição dos calcários argilosos ou das margas até 105 - 110 °C, seguidamente a sua desidratação até 500 °C ou 700 °C, a decomposição da rocha a 850 - 950 °C e daí em diante, na zona da combustão, a combinação da sílica e alumina com parte do CaO a 1200 - 1500 °C (Sousa Coutinho, 1988). As reacções na última fase são semelhantes às que se passam durante o fabrico do cimento Portland, com formação de silicatos e aluminatos, embora menos ricos em cálcio do que neste. À saída do forno, obtém-se um pó e fragmentos de todas as dimensões. O pó amassado com água não adquire presa nem aquece, sendo constituído por silicato bicálcico ($2CaO{\cdot}SiO_2$) praticamente inerte. A cal viva retirada do forno (CaO) deve ser extinta, não só com o fim de a eliminar, mas também para pulverizar toda a cal hidráulica. Segundo o autor, é este fenómeno que distingue a cal hidráulica do cimento Portland: a finura da cal hidráulica é obtida por extinção da cal viva e não por moedura. A extinção deve ser feita com certa precaução, adicionando-se apenas a água estritamente necessária para hidratar a cal viva, sendo esta reacção expansiva que pulveriza os grãos que contêm silicatos e aluminato. A água em excesso hidrata estes compostos. A cal viva tem obrigatoriamente de ser extinta antes de se utilizar a cal hidráulica como argamassa na construção, realizando-se o processo de extinção muito lentamente e a temperaturas compreendidas entre os 130 e 400 °C. A separação de incozidos e sobrecozidos do pó é obrigatória após a extinção, podendo ser moídos e adicionados à restante cal com o propósito de aumentar a sua hidraulicidade. Os sobrecozidos constituem verdadeiros clínqueres de cimento, sendo ricos em silicato tricálcico ($3CaO{\cdot}SiO_2$). O endurecimento da cal hidráulica exige elevada finura para se obter hidraulicidade, podendo ser conseguida, adicionando, além dos sobrecozidos moídos, pozolanas ou escórias de alto-forno.

A partir de meados do século XIX, o cimento Portland começa a ser utilizado como ligante de argamassas, substituindo progressivamente a cal como principal ligante. O seu emprego em

trabalhos de restauros de monumentos e de edifícios classificados generalizou-se no presente século, normalmente com resultados catastróficos.

O cimento Portland artificial é obtido a partir de uma mistura devidamente proporcionada de calcário, argila e, eventualmente outra ou outras substâncias apropriadas ricas em sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) ou ferro. A mistura é reduzida a pó muito fino e sujeita a temperaturas da ordem dos 1450 °C. Àquelas temperaturas as matérias primas reagem entre si, no que são ajudadas pela fase líquida resultante da fusão de cerca de 20% da matéria prima, originando novos compostos. Em virtude destes fenómenos químicos e físicos, os produtos da reação, ao arrefecerem, aglomeram-se em fragmentos com dimensões variáveis, geralmente entre 2 e 20 mm, designados por clínquer. A mistura de calcário e argila é doseada de tal modo que, depois de perder a água e o dióxido de carbono, devido à elevada temperatura, tenha uma composição química dentro dos seguintes limites: CaO (60 a 68%), SiO_2 (17 a 25%), Al_2O_3 (2 a 9%), Fe_2O_3 (0,5 a 6%), MgO (0 a 2%) e K_2O e Na_2O (0,5 a 1,5%). No Quadro 3.10 são apresentados os principais constituintes do clínquer e do cimento Portland.

Quadro 3.10 - Principais componentes do clínquer e do cimento Portland (Sousa Coutinho, 1988; LNEC, 1996).

COMPONENTE PRINCIPAL	FÓRMULA QUÍMICA	PERCENTAGEM (Sousa Coutinho, 1988)	PERCENTAGEM (LNEC-E 378, 1996)
Silicato tricálcico	$3CaO{\cdot}SiO_2$	20 a 65	60
Silicato bicálcico	$2CaO{\cdot}SiO_2$	10 a 55	20
Aluminato tricálcico	$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	0 a 15	8
Aluminoferrato tetracálcico	$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	5 a 15	12

O tempo de presa de uma pasta constituída exclusivamente por clínquer é muito reduzido, pelo que se adiciona gesso com a finalidade de proporcionar o máximo tempo de presa do cimento e, consequentemente, um melhor desempenho em termos de resistência mecânica e de durabilidade. O cimento Portland resulta portanto da mistura de clínquer e gesso.

Para se obter a partir do cimento um sólido com resistência necessária, é preciso misturá-lo com água. Os componentes minerais que constituem o cimento reagem com a água, formando um sistema de compostos hidratados estáveis que cristalizam com hábito acicular, emaranhando-se e colando-se uns aos outros, conferindo ao conjunto uma resistência notável.

O silicato tricálcico reage com a água de acordo com a equação 3.10, formando o bissilicato tricálcico hidratado ($3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O$) e libertando hidróxido de cálcio, parte do qual se mantém em solução e parte cristaliza sob a forma de portlandite ($Ca(OH)_2$).

$$2(3CaO{\cdot}SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + 3Ca(OH)_2 \qquad (3.10)$$

O silicato bicálcico do cimento reage com a água de acordo com a equação 3.11, transformando-se num outro silicato de cálcio hidratado ($3{,}3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3{,}3H_2O$) em que a relação entre o óxido de cálcio e a sílica é de 1,65 (no bissilicato tricálcico hidratado a mesma razão é de 1,50) e libertando hidróxido de cálcio, mas em proporção aproximadamente igual a 1/4 da quantidade libertada pelo silicato tricálcico.

$$2(2CaO{\cdot}SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3{,}3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3{,}3H_2O + 0{,}7Ca(OH)_2 \qquad (3.11)$$

Sousa Coutinho (1988) refere que o bissilicato tricálcico hidratado só é estável quando em contacto com soluções saturadas em hidróxido de cálcio que a 20 °C contêm de 1450 a 1585 mg/l deste hidróxido por litro de água, a que corresponde um domínio de pH de 12,20 a 12,34, enquanto que o domínio de estabilidade do silicato de cálcio hidratado $3{,}3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3{,}3H_2O$ é consideravelmente maior, compreendendo soluções aquosas de hidróxido de cálcio a 20 °C com teores entre 130 e 1450 mg/l correspondentes a pH entre 11,00 e 12,20. As composições destes silicatos de cálcio hidratados não são rígidas, constituindo na realidade uma série de hidratos com razão óxido de cálcio / sílica compreendida entre 1,39 e 1,73 e mesmo 2,00 em alguns casos. A quantidade de água de cristalização também não é bem definida porque depende do modo como se processa a hidratação dos silicatos de cálcio e da tensão do vapor de água da atmosfera na qual se formam os silicatos de cálcio hidratados. A relação entre o número de moléculas de água e o número de moléculas de sílica pode variar de 1 a cerca de 2, sendo 1,5 o valor mais frequente. Em virtude de estes silicatos de cálcio hidratados terem composições próximas das da tobermorite ($CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}2{,}5H_2O$), é-lhes frequentemente atribuída esta designação.

O aluminato tricálcico reage com o hidróxido de cálcio presente em soluções aquosas saturadas deste composto (1430 a 1585 mg/l correspondentes a pH situado entre 12,18 e 12,34) conforme a equação 3.12, transformando-se em aluminato tetracálcico hidratado ($4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$).

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O \qquad (3.12)$$

O aluminoferrato tetracálcico reage com a água segundo a equação 3.13, libertando aluminato tricálcico hidratado ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$) e ferrato monocálcico hidratado ($CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}H_2O$), que reage com o hidróxido de cálcio libertado nas reacções 3.10 e 3.11 de acordo com a equação 3.14, transformando-se em ferrato tricálcico hidratado ($3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}mH_2O$) que forma soluções sólidas com o aluminato tricálcico hidratado formado em 3.13. Por este motivo, cimentos resistentes à acção dos sulfatos devem conter proporções razoáveis de aluminoferrato tetracálcico que protege o

aluminato tricálcico do ataque dos sulfatos de que podem resultar quantidades excessivas de etringite expansiva, danificadora da estrurura do cimento hidratado.

$$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}H_2O \quad (3.13)$$

$$CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}H_2O + 2Ca(OH)_2 + nH_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}mH_2O \quad (3.14)$$

A adição do gesso ($CaSO_4{\cdot}2H_2O$) ao clínquer tem por fim impedir a reacção rápida e violenta do aluminato tricálcico com a água que conduz a uma presa instantânea da pasta de cimento, reduzindo a resistência. O gesso reage com o aluminato tricálcico conforme a equação 3.15, formando o sulfoaluminato de cálcio designado por etringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}{\cdot}26H_2O$), protegendo assim o aluminato tricálcico da reacção com a água. Por esta razão, quanto maior o teor em aluminato tricálcico do cimento, maior deve ser a quantidade de gesso a adicionar. No entanto, a NP 2064 (1991) impede que a quantidade máxima de gesso adicionada, expressa em SO_3 pelo método preconizado na NP EN 196-2 (1996), ultrapasse os 3,5% ou os 4,0% conforme o tipo de cimento utilizado, de modo a evitar a formação de quantidades excessivas de etringite.

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 3(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 26H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}{\cdot}26H_2O \quad (3.15)$$

Segundo a especificação E 378 do LNEC (1996), a velocidade com que se formam os compostos hidratados, durante a presa e o endurecimento da pasta de cimento, não é igual para todos. O primeiro composto a hidratar-se é o aluminato tricálcico que, em presença do gesso, forma a etringite, a qual durante a presa, se transforma em monossulfato de cálcio hidratado. Apenas, ao fim de algumas horas, quase no fim da presa, é que começa a formação dos silicatos hidratados de cálcio e do hidróxido de cálcio. O desenvolvimento destes produtos é mais rápido nos primeiros dias do endurecimento e mais lento depois. O teor em álcalis vai aumentando com a hidratação dos diversos componentes do cimento.

Sousa Coutinho (1988) afirma que a hidratação dos componentes do cimento Portland não é tão simples como se descreveu nas equações 3.10 a 3.15. Abstraindo a diferença entre a composição real dos componentes principais do clínquer e as composições elementares indicadas nas equações, as reacções 3.10 a 3.15 são limites que só se atingem em condições de hidratação perfeita e total dos componentes, os quais não aparecem isolados numa única partícula, mas associados em partículas com dimensões da ordem das dezenas de micra, estando apenas em condições de se hidratar os que se situam na periferia. Além disso, os produtos de reacção com a água influenciam-se uns aos outros, reagindo entre si.

Com o tempo, a portlandite ($Ca(OH)_2$) reage com o dióxido de carbono presente no ar, transformando-se em calcite de acordo com a equação 3.9. Verifica-se, de facto, que a portlandite das argamassas de cimento Portland utilizadas em restauros de monumentos, se apresenta total ou quase integralmente carbonatada.

Num estudo que envolveu 143 argamassas antigas, obtidas em monumentos e edifícios antigos do Sudoeste da Alemanha, Schäfer e Hilsdorf (1993) referem que as argamassas antigas são constituídas por um ligante de calcite, por vezes com pequenas quantidades de dolomite e por agregados constituídos dominantemente por quartzo, feldspatos e micas. Verificaram que as referidas argamassa antigas são geralmente muito ricas em ligante, comparativamente às modernas. O teor em ligante varia em média entre 25 e 35% da massa, correspondendo a proporções ligante/agregado (traço) da argamassa fresca de 1:4 e 1:3, respectivamente. Ainda de acordo com Schäfer e Hilsdorf (1993), as argamassas antigas são, na sua maioria, argamassas de cal aérea ou ligeiramente hidráulicas. Análises granulométricas dos agregados mostraram que as argamassas antigas não cumprem, de um modo geral, as normas das argamassas recentes, contendo muitas vezes quantidades significativas de partículas finas argilosas e proporções relativamente elevadas de grãos grosseiros (diâmetro médio > 4 mm), sendo mesmo frequente aparecerem partículas com dimensões máximas superiores a 16 mm ou inclusivamente a 32 mm.

Composições idênticas, formadas por um ligante de cal e agregados de arenas graníticas foram obtidas por Jeannette (1980) e Casal Porto (1989) respectivamente em argamassas do Castelo de Landsberg, na Alsácia e em argamassas de monumentos graníticos da Galiza.

Composições de argamassas de cal semelhantes às anteriores, contendo muitas vezes quantidades significativas de partículas finas argilosas, foram igualmente obtidas no Hospital de Santo António, conforme se mostra no ponto 3.2.8.5. Valores idênticos da proporção ligante/agregado da argamassa fresca foram adoptados no fabrico das argamassas de cal empregues no Hospital de Santo António, conforme é referido em vários documentos da época, cujos extractos são seguidamente transcritos.

Assim, o Regimento do Inspector e Apontador da Obra no novo Hospital Real de Santo António estipula que "Terá o Apontador a chave do armazem da Cal, que não confiará de pessoa algua, e a receberá por conta, e medida, e pela mesma ordem a dará para a Obra, fazendo-a terçar com o saibro na sua prezença a assistirá tãobem no tempo, em que ella se remolhar; o que se fará por trabalhadores robustos, para que a argamassa vá para o assento bem ligada" (A.H.S.C.M.P., Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folhas 45v e 46).

Nas condições d' Arrematação das obras a fazer nas escadas de acesso para as enfermarias, de 7 de Abril de 1886 (A.H.S.C.M.P., E-3-20, Obras 7, Hospital de Santo António,1), é referido que:

- "As fundações serão feitas de perpeanho ao baixo e com a solidez necessaria á segurança da obra sendo a alvenaria argamassada com argamassa feita com a dozagem de 1/3";
- "As paredes serão feitas de perpeanho convenientemente aleitado para que se evitem as rachas nas juntas horizontaes e para que tenham a necessaria solidez";
- "Os paramentos vistos das pedras serão desempenadas e as paredes pelas faces vistas serão gateadas a argamassa de cal e saibro".

Também na descrição das obras de reforma das enfermarias da Sra. da Piedade e Rozario, de 18 de Outubro de 1886 (A.H.S.C.M.P., E-3-20, Obras 7, Hospital de Santo António,1), é dito que "A argamassa de cimento será feita com a dosagem de 1 por 2, a de cal com a dosagem de 1 por 3".

3.2.8.2 - Propriedades das argamassas

Schäfer e Hilsdorf (1993) afirmam que a porosidade aberta das argamassas antigas de cal se situa entre os 30 e 45%, estando a maior parte associada a poros capilares com raios entre 0,1 e 100 μm. A porosidade das argamassas actuais de cimento Portland ou de cimento e cal é menor (20 a 25%) e a maior parte dos poros consiste em microporos com raios inferiores a 100 μm. Referem que, devido a estas características das redes porosas, as argamassas de cal têm um elevado número de poros capilares, sendo por isso muito susceptíveis ao gelo, secando todavia rapidamente, características já anteriormente enunciadas por Furlan (1990). As argamassas de cimento Portland resistem melhor ao gelo, mas secam lentamente. Henriques (1991) verificou que a porosidade e a permeabilidade ao vapor de água destas últimas argamassas são baixas, dificultando a evaporação da água que eventualmente exista nas alvenarias ou cantarias.

A elevada porosidade e permeabilidade das argamassas antigas de cal é salientada igualmente por Casal Porto (1989), Cooper et al. (1991), Cooper et al. (1993) e Duffy e Perry (1994), considerando que estas argamassas constituem verdadeiros reservatórios de água e fontes importantes de iões de sais solúveis, nomeadamente dos iões Ca^{2+} e SO_4^{2-} presentes nas pedras adjacentes, sendo utilizadas pelas plantas superiores para aí se fixarem e desenvolverem.

Jeannette (1982) refere que uma junta deve ter, mais do que uma boa resistência mecânica, uma permeabilidade vizinha da da pedra utilizada, razão pela qual as pedras de arenitos unidas por argamassas antigas de cal permeáveis nos monumentos da Alsácia apresentam alterações fracas, contrariamente ao que sucede em pedras delimitadas por argamassas de cimento Portland, pouco

permeáveis, em que a permanência de humidade por longos períodos de tempo determina a formação de gesso e a deterioração forte das pedras.

Pelo contrário, Duffy e Perry (1994) afirmam que as argamassas de juntas devem ser consideravelmente mais permeáveis que as pedras envolventes, uma vez que, neste caso, a evaporação se realiza através das argamassas, pelo que o movimento da água se dirige das pedras para a argamassa, diminuindo o tempo em que as pedras estão húmidas e, portanto, sujeitas às acções dos sais solúveis.

No que concerne à resistência mecânica, Schäfer e Hilsdorf (1993) verificaram que as argamassas antigas de cal apresentavam resistência à compressão uniaxial compreendida entre 0,5 e 5 MPa e módulo de elasticidade entre 2000 e 10000 MPa. Em argamassas fabricadas em laboratório com proporção ligante/agregado igual a 1:3, mas com composições e estruturas porosas idênticas às das argamassas antigas, obtiveram resistências à compressão uniaxial tanto maiores quanto maior a quantidade de fases hidráulicas do ligante. Contudo, a deformação longitudinal na rotura é quase independente da tensão de compressão, pelo que a cal aérea apresenta menor módulo de elasticidade e consequentemente maior deformabilidade relativamente à cal hidráulica, constituindo uma vantagem quando se geram concentrações de tensões.

Duffy e Perry (1994) verificaram que argamassas de cimento e cal com proporção cimento/cal/areia igual a 1:1:6 se deformavam mais do que argamassas de cimento Portland com proporção cimento/areia igual a 1:3. Além disso, constataram a capacidade de reconstituição das argamassas de cal após a rotura devida a movimentos diferenciais na estrutura.

Henriques (1991) refere que as resistências e módulos de elasticidade das argamassas de cimento Portland são muito elevados comparativamente às alvenarias e cantarias antigas, pelo que em situações de ocorrência de movimentos diferenciais, os esforços são transmitidos aos materiais mais fracos (alvenarias ou cantarias) que podem não ter capacidade resistente para os absorver, facto igualmente observado por Gomes (1961), López (1988) na Catedral de Sevilha e por Duffy e Perry (1994) no Trinity College em Dublin e também no Hospital de Santo António através da fissuração exibida nos vértices de vários blocos de granito delimitados por argamassas de cimento Portland.

Em relação às variações dimensionais de origem térmica, LNEC (1990b) e Henriques (1991) adiantam que são bastante maiores nas argamassas de cimento Portland do que nas alvenarias antigas, dando origem a esforços importantes que deverão ser absorvidos por estes últimos elementos, constituindo outro inconveniente deste tipo de argamassa.

Com o objectivo de melhorar as propriedades de resistências mecânica e química dos betões e argamassas de cimento Portland, utilizam-se frequentemente as pozolanas como aditivos. A NP 4220 (1993) define-as como materiais naturais ou produtos artificiais que, apesar de não terem por si só propriedades aglomerantes hidráulicas, são capazes de se combinar com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente e em presença de água, para formar compostos semelhantes aos originados na hidratação dos constituintes do cimento Portland. As pozolanas naturais são normalmente de origem vulcânica ácida, de natureza amorfa e composição riolítica, traquítica ou pumítica. São ainda pozolanas naturais os diatomitos. A reactividade pozolânica das rochas lávicas ácidas aumenta com a meteorização e com a percentagem de constituintes no estado amorfo (Sousa Coutinho, 1988). Entre as pozolanas artificiais, destacam-se as cinzas volantes, a sílica de fumo e certas argilas termicamente activadas, tais como fragmentos triturados de telhas e tijolos e o metacaulino. Do ponto de vista químico, as pozolanas são constituídas essencialmente por SiO_2 reactivo, Al_2O_3, Fe_2O_3 e outros óxidos. O teor mínimo em SiO_2 reactivo é de 25% em massa, definido de acordo com a NP 2064 (1991).

Segundo Furlan (1990), a grande durabilidade de algumas argamassas de cal, mesmo sob condições climáticas severas, deve-se a um conjunto de características, de entre as quais refere a capacidade de rapidamente perderem água por evaporação, a insensibilidade face às variações de humidade atmosférica, a elevada permeabilidade ao vapor e a pronunciada deformabilidade. Tendo em atenção o facto de a actividade de materiais pozolânicos ser muito variável e manifestar-se lentamente, não só na presença de hidróxido de cálcio, mas também de humidade e de, por outro lado, a maior parte da água de mistura se evaporar rapidamente durante a fase de endurecimento da argamassa de cal, reconhece que as condições não são a priori particularmente favoráveis às reacções entre o hidróxido de cálcio e o material pozolânico. Considera a possibilidade de os benefícios atribuídos à presença de material pozolânico (maior solidez e durabilidade da argamassa) serem apenas uma presunção, comportando-se o material pozolânico, unicamente como um inerte. Relativamente à utilização de telhas trituradas, considera que o benefício mais notável da sua utilização nas argamassas de cal está associado à sua porosidade, a qual permite uma carbonatação mais rápida do hidróxido de cálcio e uma maior permeabilidade da argamassa endurecida, favorável às trocas de humidade com a atmosfera. Rejeita, na maior parte dos casos, qualquer actividade pozolânica por parte das telhas trituradas, uma vez que as temperaturas atingidas no seu fabrico são superiores às de cozedura das argilas que exibem essa propriedade.

Rassineux et al. (1989) estudaram as argamassas de cal utilizadas em termas Galo-romanas da França Ocidental, que se mantêm estáveis desde há mais de 1000 anos. Consideram a carbonatação como a principal causa responsável pela grande estabilidade das argamassas de cal com fragmentos de argilas calcinadas (tijolos e telhas), que substituíram as pozolanas naturais, tornando a estrutura mais compacta, mecanicamente mais resistente e menos permeável às águas e

aos gases. Contrariamente ao referido por Furlan (1990), verificaram que os tijolos e as telhas desenvolveram uma actividade pozolânica, fornecendo a sílica amorfa reactiva que reagiu com o hidróxido de cálcio, originando silicatos hidratados de cálcio de baixa cristalinidade que se mantêm estáveis devido ao papel protector desempenhado pela calcite resultante da carbonatação. Markopoulos et al. (1994) verificaram igualmente que a reacção entre o hidróxido de cálcio e a pozolana de Santorini, utilizada em argamassas antigas de cal hidráulica empregues nas fortificações venezianas de Chania (Grécia), originou um meio com pH igual a 8, possibilitando a cristalização de etringite com propriedades pouco expansivas, facto que contribuiu para a grande durabilidade destas argamassas.

No que concerne à determinação precisa do teor de ligante de argamassas antigas, Alessandrini et al. (1992) desenvolveram dois métodos analíticos (método químico com recurso a uma solução de HCl e método petrográfico com recurso a análise modal) considerados ambos como válidos na avaliação da razão ligante/agregados, parâmetro importante na conservação e conhecimento histórico e tecnológico de antigas argamassas e para a preparação de novas argamassas apropriadas à conservação de monumentos e edifícios.

Furlan (1990) considera, de entre os temas de interesse particular a investigar, o desenvolvimento de métodos que permitam a determinação precisa do teor em ligante (calcite) nas argamassas antigas de cal e a influência nas propriedades físicas e mecânicas das pozolanas e das telhas trituradas, frequentemente utilizadas nas argamassas de cal

3.2.8.3 - Reacções expansivas entre o cimento e os inertes nas argamassas de cimento Portland

Sousa Coutinho (1988), Sampaio (1990, 1996), Knöfel (1991), Proença (1996), Braga Reis e Santos Silva (1996) e o Comité Euro-International du Béton (CEB, 1997) referem as seguintes reacções expansivas entre o cimento Portland e os inertes:

- reacção em meio húmido entre os álcalis do cimento (hidróxidos de sódio e potássio) e a sílica reactiva dos inertes;
- reacção dos álcalis do cimento com a dolomite de certos calcários dolomíticos;
- reacção de determinadas formas de alumina do inerte, designadamente dos feldspatos caulinizados, com os sulfatos, provenientes quer do meio exterior quer da própria argamassa, em presença de soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio fornecidas pela hidratação do cimento Portland.

Nos três tipos de reacções, os álcalis e os sulfatos apresentam-se dissolvidos, enquanto que os inertes permanecem no estado sólido, modificando-se a sua estrutura pela introdução dos iões do outro reagente. Os inertes reactivos estão mal cristalizados, apresentando-se no estado amorfo ou, quanto muito, criptocristalino.

A reacção expansiva entre os álcalis e a sílica reactiva realiza-se em argamassas ou betões conservados em meio húmido e constituídos por um cimento Portland com teor em álcalis, expresso em Na_2O, superior a 0,6%. Este teor em álcalis é de facto o valor limite permitido por várias normas estrangeiras, nomeadamente a ASTM C 33 (1993) e recomendado pelo Comité Euro-International du Béton (CEB, 1992), em que o teor em álcalis, expresso em Na_2O, é calculado pelas percentagens de Na_2O e K_2O através da expressão $Na_2O = (\%Na_2O + 0{,}658 \times \%K_2O)$. Em Portugal, a NP EN 196-21 (1990) utiliza a mesma expressão e define os métodos de determinação do teor em álcalis dos cimentos. A especificação E 373 (LNEC, 1993) limita o teor máximo de álcalis do conjunto dos inertes e outros componentes do betão (com excepção do cimento) em 0,6%, expresso em Na_2O, e o antigo Regulamento de Betões de Ligantes Hidráulicos (1971) impunha o valor de 0,6% (expresso também em Na_2O) como limite máximo quer para o teor em álcalis dos inertes quer para o conjunto do ligante e inertes. Todavia, actualmente a NP 2064 (1991), apesar de definir e estabelecer as composições, especificações e critérios de conformidade dos cimentos, é omissa relativamente a um limite máximo do teor em álcalis, possibilitando assim a ocorrência desta reacção expansiva, se não houver um controlo apertado das composições dos cimentos e inertes. A verificação da reactividade potencial dos inertes com os álcalis vem definida nas normas ASTM C 227 (1990) e NP 1381 (1976) bem como na especificação E 159 (LNEC, 1964).

De todos os polimorfos e formas de sílica, apenas o quartzo de baixa temperatura é perfeitamente inerte. A reacção com os álcalis inicia-se pelo ataque dos hidróxidos de sódio e potássio aos minerais siliciosos reactivos do inerte, formando-se silicatos alcalinos nos seus bordos, isto é, na superfície de separação inerte-cimento. Aos silicatos alcalinos associa-se o cálcio em maior ou menor quantidade, constituindo-se um gel expansivo de composição química não inteiramente bem definida.

A reacção expansiva entre a sílica reactiva e os álcalis pode ser eliminada através da utilização de inertes que não contenham sílica reactiva, de cimentos com teores em álcalis inferiores a 0,6% da massa de cimento e pela utilização de pozolanas e escórias granuladas de alto-forno que, baixando a concentração de hidróxido de cálcio da solução em contacto com a sílica reactiva, e, consequentemente, o pH da solução, impedem o desenvolvimento da reacção expansiva.

No Hospital de Santo António esta reacção expansiva não se realiza dada a inexistência de sílica reactiva. O polimorfo de sílica presente quer nos inertes das argamassas de cimento Portland

quer nas pedras de granito do Porto é o quartzo de baixa temperatura, perfeitamente inerte como referido anteriormente. Além disso, os indícios exteriores deste tipo de reacção nunca foram observados no monumento, designadamente a formação de exsudações de um gel de sílica, formação de uma rede de fissuras em direcções não correspondentes às tensões instaladas na estrutura e, finalmente, a formação de crateras mais ou menos profundas de forma cónica. Contudo, a presença dos hidróxidos de sódio e potássio no cimento das argamassas traz como consequência a formação de sais solúveis que provocam a desagregação granular das pedras graníticas em contacto com as argamassas de cimento Portland, como é mostrado em 3.2.8.5.

A reacção expansiva dos álcalis com os calcários dolomíticos deve-se, segundo Sousa Coutinho (1988), à reacção da dolomite ou da calcite de elevada pureza e em pó com soluções de hidróxidos alcalinos, com formação dos carbonatos duplos hidratados gaylussite ($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$) e buetschliite ($K_6Ca_2(CO_3)_5 \cdot 6H_2O$) e dos hidróxidos de magnésio (brucite) e de cálcio (portlandite), de acordo com as seguintes equações:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2NaOH + 5H_2O \rightarrow Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O + Mg(OH)_2 \quad (3.16)$$

$$2CaCO_3 + 2NaOH + 5H_2O \rightarrow Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O + Ca(OH)_2 \quad (3.17)$$

$$5CaMg(CO_3)_2 + 12KOH + 6H_2O \rightarrow 2K_6Ca_2(CO_3)_5 \cdot 6H_2O + 5Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 \quad (3.18)$$

$$5CaCO_3 + 6KOH + 6H_2O \rightarrow K_6Ca_2(CO_3)_5 \cdot 6H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (3.19)$$

O autor refere ainda que numa pasta de cimento, em que a razão quantidade de hidróxidos alcalinos/número de partículas de inerte é pequena, quando se dá a penetração da rede da dolomite pelos iões sódio, potássio e hidróxido, a concentração de álcalis diminui, pelo que a embebição posterior pela água decompõe a gaylussite e a buetschliite em carbonatos alcalinos como a trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$), a termonatrite ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$), o natron ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), a nahcolite ($NaHCO_3$) e a kalicinite ($KHCO_3$) e em carbonato de cálcio (calcite). De facto, Arnold (1976) e Böhm (1992) associam a formação de eflorescências de termonatrite e/ou natron à presença de argamassas de cimento Portland em vários monumentos da Suiça. Fassina et al. (1996c) encontraram eflorescências que continham gaylussite e trona sobre placas de revestimento em mármore, empregadas no interior da Igreja de S. Maria dei Miracoli, em Veneza, e sobre as juntas entre as placas. Os autores relacionaram estes dois sais com a reacção do CO_2 atmosférico com os compostos alcalinos gerados pelo cimento Portland, mas a sua formação poderá estar relacionada com o mecanismo ligado à reacção dos álcalis do cimento com os mármores.

De facto, conforme se mostra na equação 3.20, a gaylussite pode reagir com a água e o dióxido de carbono, originando trona, calcite e água.

$$3Na_2Ca(CO_3)_2{\cdot}5H_2O + H_2O + CO_2 \rightarrow 2Na_3H(CO_3)_2{\cdot}2H_2O + 3CaCO_3 + 11H_2O \qquad (3.20)$$

O abaixamento da concentração de hidróxido de cálcio na solução que preenche os poros da argamassa, obtido pela adição de pozolanas, não impede a realização desta reacção, pelo que o único processo de a eliminar é a utilização de cimentos com quantidades diminutas de álcalis.

No Hospital de Santo António, a reacção expansiva entre os álcalis do cimento e os calcários dolomíticos não se realiza, dada a ausência de dolomite e calcite nos inertes das argamassas e nas pedras de granito do Porto.

A reacção expansiva entre a alumina dos inertes, o hidróxido de cálcio do cimento e o sulfato da argamassa ou proveniente do meio exterior dá-se em meios saturados em hidróxido de cálcio com formação da etringite e sem dissolução da alumina.

Sousa Coutinho (1988) refere alguns exemplos de obras e experiências laboratoriais com utilização de inertes de granito, em que se verificou este tipo de reacção. Em 1940, dois anos após o enchimento da doca nº. 1 do porto de Leixões, construída a seco durante os anos de 1937 e 1938, começaram a observar-se sintomas de alteração nas argamassas de refechamento dos blocos dos muros cais da doca, bem como a abertura de fendas horizontais no paramento de alvenaria na cota correspondente ao nível médio das marés, notando-se em 1941 expansões importantes nos muros cais. As causas da alteração foram atribuídas à formação de etringite expansiva a partir da alumina reactiva dos inertes. O autor realizou experiências laboratoriais de ataque de sulfatos em meio saturado em hidróxido de cálcio em prismas de granito de S. Gens com feldspatos caulinizados e em prismas de granito da Madalena com feldspato são. Os prismas de granito de S. Gens apresentavam desagregação completa ao fim de um mês devido à formação de etringite expansiva, enquanto que o granito da Madalena se apresentava intacto após um ano de ensaio. Noutra experiência foram fabricados prismas de argamassas constituídas por um mesmo cimento, mas utilizando areias obtidas por britagem dos granitos de S. Gens ou da Madalena. Quarenta e oito horas após a sua fabricação, os prismas foram conservados em água do mar submetida a renovação frequente. Ao fim de seis meses, os prismas da argamassa fabricada com a brita do granito de S. Gens mostraram as primeiras fendas, estando completamente desagregados dois a três meses depois, enquanto que os prismas da argamassa fabricada com brita do granito da Madalena se apresentavam em bom estado. No entanto, verificou que, alguns prismas da argamassa fabricada com britas do granito da Madalena apresentavam sinais de fissuração após terem sido submetidos a treze anos de ataque com água do

mar, devido igualmente à formação de etringite expansiva a partir da alumina das plagioclases sãs do granito.

Sousa Coutinho (1988) indica que a etringite se forma em duas fases distintas a partir da reacção dos sulfatos com a alumina reactiva dos feldspatos em meio saturado em hidróxido de cálcio. Na primeira fase, o hidróxido de cálcio do cimento reage com os feldspatos dos inertes, formando-se o aluminato tetracálcico hidratado. À temperatura ambiente, esta primeira fase demora entre três a seis meses nos granitos caulinizados (caso do granito de S. Gens) e mais de treze anos nos granitos com feldspatos sãos (caso do granito da Madalena). Na segunda fase, o aluminato tetracálcico hidratado reage, em meio saturado em hidróxido de cálcio, com os sulfatos, originando a etringite expansiva (equação 3.15).

Em Portugal, o ensaio de reactividade com os sulfatos é exigido quando os betões ou argamassas ficam em contacto com a água do mar ou com águas que contenham sulfatos com teores iguais ou superiores aos da água do mar e quando os inertes exibem feldspatos. No que respeita às propriedades e requisitos a satisfazer pelos inertes para argamassas e betões, a NP ENV 206 (1993) remete para a especificação E 373 (LNEC, 1993) que impõe determinadas condições, baseando-se nos resultados dos ensaios de reactividade dos inertes para argamassas e betões com os sulfatos em presença de hidróxido de cálcio, descritos na especificação E 251 (LNEC, 1971) e no método de determinação do teor de sulfatos de inertes para argamassas e betões, fixado pela NP 2106 (1984).

Esta reacção pode ser eficazmente combatida com a utilização de pozolanas que fazem baixar a concentração de hidróxido de cálcio das soluções nos poros do cimento hidratado e, aumentar a solubilidade do aluminato, de modo que, a formação da etringite resulta da precipitação de aluminatos e sulfatos dissolvidos e não da reacção de aluminatos sólidos com sulfatos em solução, reduzindo-se assim grande parte da expansão.

No Hospital de Santo António, as argamassas de cimento Portland contêm feldspatos como inertes, estando em contacto com pedras de granito do Porto que incluem na sua composição feldspatos meteorizados, caulinite e gibsite, pelo que a reacção entre a alumina reactiva e os sulfatos, em presença de soluções saturadas em hidróxido de cálcio, pode ter ocorrido, como indiciam algumas observações realizadas por MEV-EDS, assunto a ser discutido no ponto 3.2.8.5.

3.2.8.4 - Deterioração das argamassas de cimento Portland

As argamassas estão sujeitas ao ataque de determinados compostos, reagindo quimicamente a partir da superfície. Dos componentes das argamassas de cimento Portland, o cimento é o elemento mais vulnerável, podendo perder as suas propriedades ligantes.

Sousa Coutinho (1974), Sampaio (1990) e Knöfel (1991) consideram os seguintes dois processos principais de deterioração:

- ataque de dissolução ou descalcificação por intermédio da água, ácidos, ião amónio, ião cloreto, ião magnésio e iões menos alcalinos que o cálcio;
- ataque pelos sulfatos com formação de sais expansivos.

Os componentes da pasta de cimento endurecido são os elementos mais susceptíveis de ataque químico, sendo unicamente estáveis, quando em contacto com soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio com pH da ordem de doze. Quando uma argamassa de cimento Portland é percorrida por água através da sua rede porosa, o hidróxido de cálcio é dissolvido gradualmente pela água, diminuindo a sua concentração no interior dos poros. Os diversos componentes da pasta de cimento endurecido tornam-se progressivamente instáveis devido à diminuição crescente do hidróxido de cálcio, reagindo com a água segundo as equações químicas 3.21 a 3.27.

$$2(2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}4H_2O) + nH_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}nH_2O + Ca(OH)_2 + 7H_2O \quad (3.21)$$

$$3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}nH_2O + H_2O \rightarrow 2(CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}mH_2O) + Ca(OH)_2 \quad (3.22)$$

$$CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}mH_2O + H_2O \rightarrow SiO_2 + Ca(OH)_2 + mH_2O \quad (3.23)$$

$$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O + H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + Ca(OH)_2 + 7H_2O \quad (3.24)$$

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3H_2O \rightarrow 2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O + Ca(OH)_2 \quad (3.25)$$

$$2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O + nH_2O \rightarrow CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nH_2O + Ca(OH)_2 + 7H_2O \quad (3.26)$$

$$CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nH_2O + mH_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + Ca(OH)_2 + (n+m-4)H_2O \quad (3.27)$$

Os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados contactam, portanto, com soluções de pH cada vez menores, transformando-se em precipitados de sílica gel (equação 3.23) e alumina gel (equação 3.27), sem quaisquer propriedades ligantes, constituindo este fenómeno a descalcificação do cimento

Portland hidratado. Sampaio (1990) refere que a água pura tende a arrastar a cal livre do cimento, deixando um esqueleto silicioso poroso, considerando, contudo, que esta reacção é lenta e que raramente causa problemas graves, a não ser que exista um importante gradiente hidráulico no betão ou argamassa.

Sousa Coutinho (1974) e Sampaio (1990) afirmam que a descalcificação pode ser devida não só à acção dissolvente da água, mas também à acção dos diferentes iões nela dissolvidos:

- qualquer anião que origine um sal menos solúvel que o hidróxido de cálcio é inofensivo; pelo contrário, se ocasiona um sal mais solúvel é corrosivo;
- qualquer catião que provoque a formação de um hidróxido mais solúvel que o hidróxido de cálcio é inofensivo; se originar um hidróxido menos solúvel é corrosivo.

Sampaio (1990) refere que o grau de deterioração provocado pela reacção dos diferentes ácidos é determinado, não tanto pela agressividade do ácido em si, mas mais pela solubilidade do sal de cálcio a que dá origem. Por este motivo, os ácidos clorídrico e nítrico são mais descalcificantes que o sulfúrico, dada a maior solubilidade do cloreto de cálcio e nitrato de cálcio relativamente ao sulfato de cálcio. O autor adianta ainda que o grau de deterioração causado pelo ataque químico agressivo é muito maior numa solução renovada frequentemente do que numa solução estagnada.

O ião amónio, NH_4^+, em uma acção semelhante à dos ácidos, uma vez que em meio alcalino liberta o gás amoníaco, NH_3, e iões H^+ que têm acção ácida, baixando o pH e incrementando a dissolução.

Segundo Sousa Coutinho (1974), a presença de cloretos facilita a saída do cálcio, pois a decomposição pela água dos silicatos e aluminatos do cimento hidratado aumenta significativamente em virtude de a solubilidade do hidróxido de cálcio aumentar com a concentração de cloretos na água.

A presença do ião magnésio ou de outros iões menos alcalinos conduz igualmente a descalcificações. Em particular, o ião magnésio desloca facilmente o cálcio do seu hidróxido, originando o hidróxido de magnésio, muito menos solúvel que o de cálcio, sendo responsável pelo abaixamento do pH da solução de contacto com os silicatos e aluminatos hidratados da pasta de cimento endurecida. A diminuição do pH da solução de contacto promove as reacções químicas representadas pelas equações 3.21 a 3.27, com libertação sucessiva de hidróxido de cálcio e subsequente transformação em hidróxido de magnésio. Além disso, os silicatos e aluminatos de

magnésio não têm propriedades ligantes, pelo que a acção do ião magnésio contribui também para a desagregação do ligante.

Sousa Coutinho (1974) refere que, sempre que soluções aquosas com ião SO_4^{2-} entram em contacto com os aluminatos de cálcio, forma-se sulfoaluminato de cálcio o qual pode ser obtido por dois modos distintos:

- a partir da reacção com aluminatos de cálcio também dissolvidos na água;
- a partir da reacção com aluminatos de cálcio no estado sólido.

O primeiro tipo de reacção dá-se em cimentos naturais ou romanos, cimentos pozolânicos, cimentos com elevada percentagem de escória de alto-forno, constituídos por aluminatos pouco ricos em cálcio, que por hidratação dão origem ao aluminato bicálcico hidratado ($2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}7H_2O$), muito mais solúvel que o aluminato tetracálcico obtido na hidratação do cimento Portland, sendo estável para concentrações de hidróxido de cálcio mais baixas do que as das argamassas de cimento Portland, correspondendo a um pH igual a onze. A partir da reacção do aluminato bicálcico hidratado com o gesso (equação 3.28), forma-se um sulfoaluminato pobre em sulfato ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O$) que precipita nos poros da pasta de cimento, contribuindo para a sua colmatação e, por conseguinte, para o aumento da compacidade do ligante. É por este motivo que os cimentos naturais, aluminosos, pozolânicos e de escórias de alto-forno são altamente resistentes aos sulfatos.

$$(2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}7H_2O + 2(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + pH_2O \rightarrow 2(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O) + Al_2O_3 + (p+1)H_2O \quad (3.28)$$

O segundo tipo de reacção dá-se na pasta de cimento endurecido entre o ião SO_4^{2-} e o aluminato tetracálcico hidratado em presença de uma solução sobressaturada em hidróxido de cálcio com pH da ordem de doze. Nestas condições de pH, o aluminato tetracálcico hidratado é insolúvel, formando-se um sulfoaluminato rico em sulfato (etringite), sem que o aluminato passe ao estado líquido, isto é, o produto da reacção é um sólido formado com um dos reagentes sempre no estado sólido, estando-se portanto em face de uma reacção expansiva, em que o volume aparente do produto da reacção é maior do que a soma dos volumes dos componentes. Knöfel (1991) refere que o volume da etringite é cerca de oito vezes superior ao do aluminato tricálcico que, por hidratação do cimento Portland, forma o aluminato tetracálcico hidratado (equação 3.12). O crescimento de cristais colunares ou aciculares de etringite cria, deste modo, tensões superiores à resistência das argamassas ou do betão, provocando a sua fissuração e destruição. A equação 3.29 representa a reacção de formação da etringite a partir do aluminato tetracálcico hidratado.

$$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O + 3(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 14H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}{\cdot}26H_2O + Ca(OH)_2 \quad (3.29)$$

Sampaio (1990) considera os seguintes parâmetros principais que influenciam a expansão provocada pela cristalização da etringite:

- condições de exposição, isto é, severidade do ataque, traduzida em quantidade de substância agressiva;
- acessibilidade, isto é, permeabilidade da argamassa ou betão;
- susceptibilidade da argamassa, isto é, tipo de cimento e consequentemente quantidade de substância reactiva;
- quantidade de água disponível.

Adianta que as condições de exposição devem ter em atenção a presença de outros iões, cuja presença pode influenciar a acção dos sulfatos. Dá como exemplo a acção moderadora do ião cloreto que conduz à formação de um cloroaluminato não expansivo que diminui a quantidade de substância reactiva do cimento relativamente ao ataque dos sulfatos. Devido a este mecanismo, a água do mar que deveria ser classificada como altamente agressiva, de acordo com o seu elevado teor em sulfatos, é somente considerada como moderadamente agressiva.

A acção dos sulfatos torna-se significativa e perigosa quando o teor em SO_4^{2-} das soluções ultrapassa um determinado valor. Sampaio (1990) refere que o problema da cristalização da etringite deve ser equacionado quando as soluções agressivas apresentam teores em SO_4^{2-} superiores a 1000 mg/l, enquanto que Knöfel (1991) indica o valor de 400 mg/l. Este último autor refere que o ataque de soluções com teores em SO_4^{2-} superiores a 1200 mg/l origina expansões resultantes da cristalização não só de etringite, mas também de gesso secundário.

Crammond e Halliwell (1995) referem a formação de thaumasite ($CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}CaSO4{\cdot}CaCO_3{\cdot}15H_2O$) em argamassas com pequenas partículas de carbonato de cálcio ou magnésio na sua constituição, quando sujeitas ao ataque simultâneo de iões sulfato e carbonato a temperaturas relativamente baixas (inferiores a 15 °C). Verificaram que as deteriorações observadas nas argamassas resultavam da substituição dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados e das próprias partículas finas de carbonatos por thaumasite.

A formação de etringite expansiva secundária foi referida, além de Sousa Coutinho (1974), Sampaio (1990) e Knöfel (1991), por outros autores, nomeadamente Braga Reis (1986), Rassineux et al. (1989), Markopoulos et al. (1994), Crammond e Halliwell (1995), Proença (1996), Braga Reis et al. (1996), Esteves Coelho (1996) e Bernabé et al. (1996). Arnold (1996) afirma que a etringite e a thaumasite, formadas em argamassas injectadas em juntas de monumentos, podem contribuir para a degradação das próprias pedras. Rassineux et al. (1989) consideram que a localização da etringite

nos espaços livres da textura das argamassas de termas Galo-romanos da França Ocidental (sobretudo em bolhas de ar) indica uma formação secundária após o endurecimento, mas anterior a qualquer carbonatação significativa. Markopoulos et al. (1994) referem que a etringite das argamassas empregues nas fortificações venezianas de Chania aparece localizada sobretudo nos grandes poros.

Sampaio (1996) chama a atenção de que o cimento Portland não resiste a meios ácidos com pH inferior a quatro e, de que apenas os cimentos aluminosos, não fabricados em Portugal, são capazes de resistir a pH tão baixos.

3.2.8.5 - Estudos de caracterização mineralógica e química das argamassas do Hospital de Santo António

No Hospital de Santo António, recolheram-se nove amostras de argamassas antigas de cor branca ou bege (P5.4, P5.11, P5.24.2, P5.24.3, P5.24.4, P5.104, P5.105, P5.106 e P6.15) e quatro amostras de argamassas recentes de cimento Portland de cor cinzenta clara (P5.2, P5.24.1, P5.103 e P6.14). As amostras foram submetidas a ensaios de caracterização mineralógica, designadamente por DRX - amostra integral (todas as amostras), por DRX - fracção < 2 μm (uma amostra de argamassa recente e duas de argamassas antigas), por EIV (uma amostra de argamassa recente e outra de argamassa antiga) e por MEV-EDS (três amostras de argamassas recentes e duas de argamassas antigas).

A DRX (Fig. 3.51) mostrou que as amostras de argamassas antigas de cal são constituídas por um ligante de calcite, sendo os agregados compostos por arenas de granito do Porto, constituídas por grãos de quartzo, microclina, plagioclase sódica, micas, caulinite (identificada em todas as nove amostras) e gibsite (identificada na amostra integral em quatro amostras e nas duas únicas amostras analisadas por DRX - fracção < 2 μm). Identificou-se igualmente o gesso em oito das nove amostras de argamassas antigas de cal. A portlandite não foi identificada supostamente devido a ter sido totalmente carbonatada, dada a pequena profundidade a que se recolheram as amostras e à elevada porosidade destas argamassas. Nas duas amostras analisadas por EIV, identificaram-se a calcite e o gesso. O gesso foi igualmente observado por MEV-EDS (Fig. 3.52a) nas duas amostras estudadas por esta técnica e a halite na amostra P5.24.2 (Fig. 3.52b).

Relativamente às amostras de argamassas de cimento Portland, a calcite foi o único componente do ligante identificado por DRX (Fig. 3.51). A portlandite, tal como sucedera nas amostras de argamassas antigas, não foi identificada provavelmente pelas mesmas razões apontadas. A carbonatação das argamassas de cimento Portland parece ser também total. Os inertes são constituídos por quartzo, microclina, plagioclase sódica, micas e menor quantidade de caulinite

do que nas argamassas antigas, uma vez que só foi detectada em pequenas quantidades em duas amostras. A etringite foi identificada por MEV-EDS sob a forma de cristais colunares ou de hábito acicular (Fig. 3.52cde) nas amostras P5.2 e P5.24.1. A thenardite foi identificada por DRX na amostra P5.103. A microscopia electrónica de varrimento permitiu ainda observar partículas de cloreto de cálcio na amostra P5.2 e de silicatos de cálcio (Fig. 3.52f) nas três amostras analisadas por esta técnica. Na superfície da amostra P5.24.1 observaram-se e analisaram-se cinzas volantes de superfície lisa, ricas em Si, Fe e Al (Fig. 3.52g) ou em Ti.

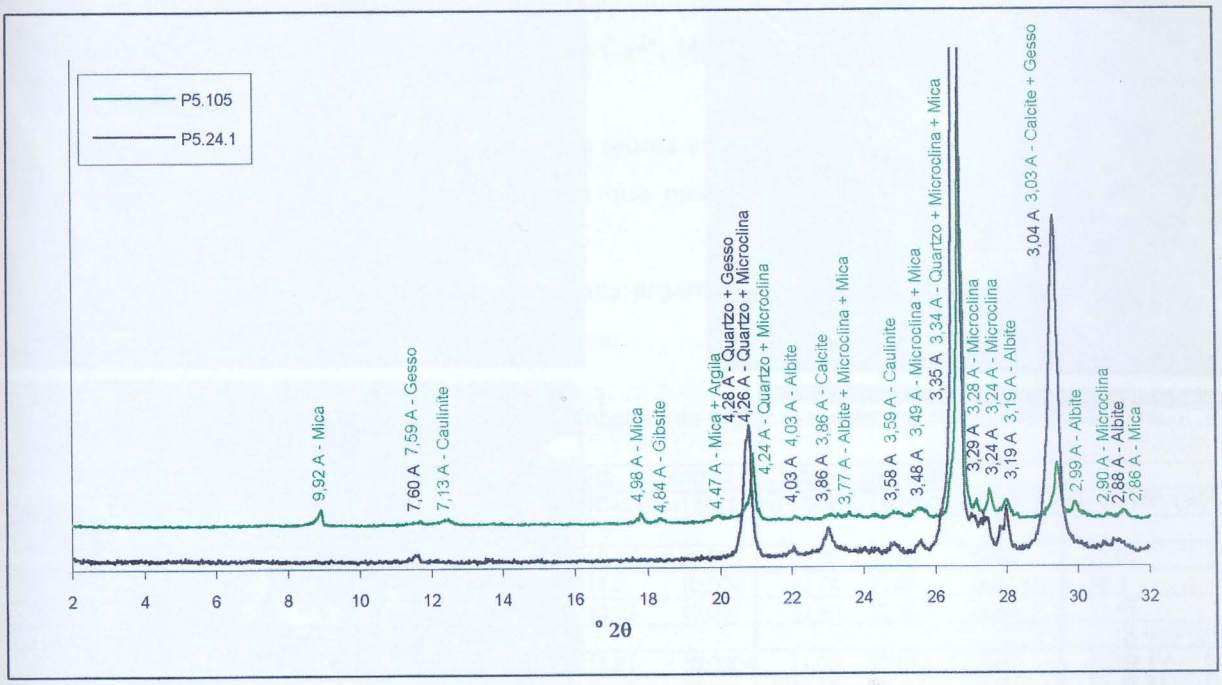

Fig. 3.51 - Difracção de raios X das amostras P5.105 (argamassa antiga de cal) e P5.24.1 (argamassa recente de cimento Portland).

A calcite e o gesso foram identificados por EIV na amostra P5.24.1. O gesso aparece apenas nesta amostra, tendo sido aliás identificado pelas três técnicas empregues. Na Fig. 3.52h mostra-se o aspecto da superfície da amostra P5.24.1, incluindo inertes de quartzo bem visíveis.

A microscopia electrónica de varrimento permitiu verificar o carácter mais poroso e pulverulento das argamassas antigas de cal, relativamente às argamassas de cimento Portland, menos porosas e mais compactas do que as anteriores.

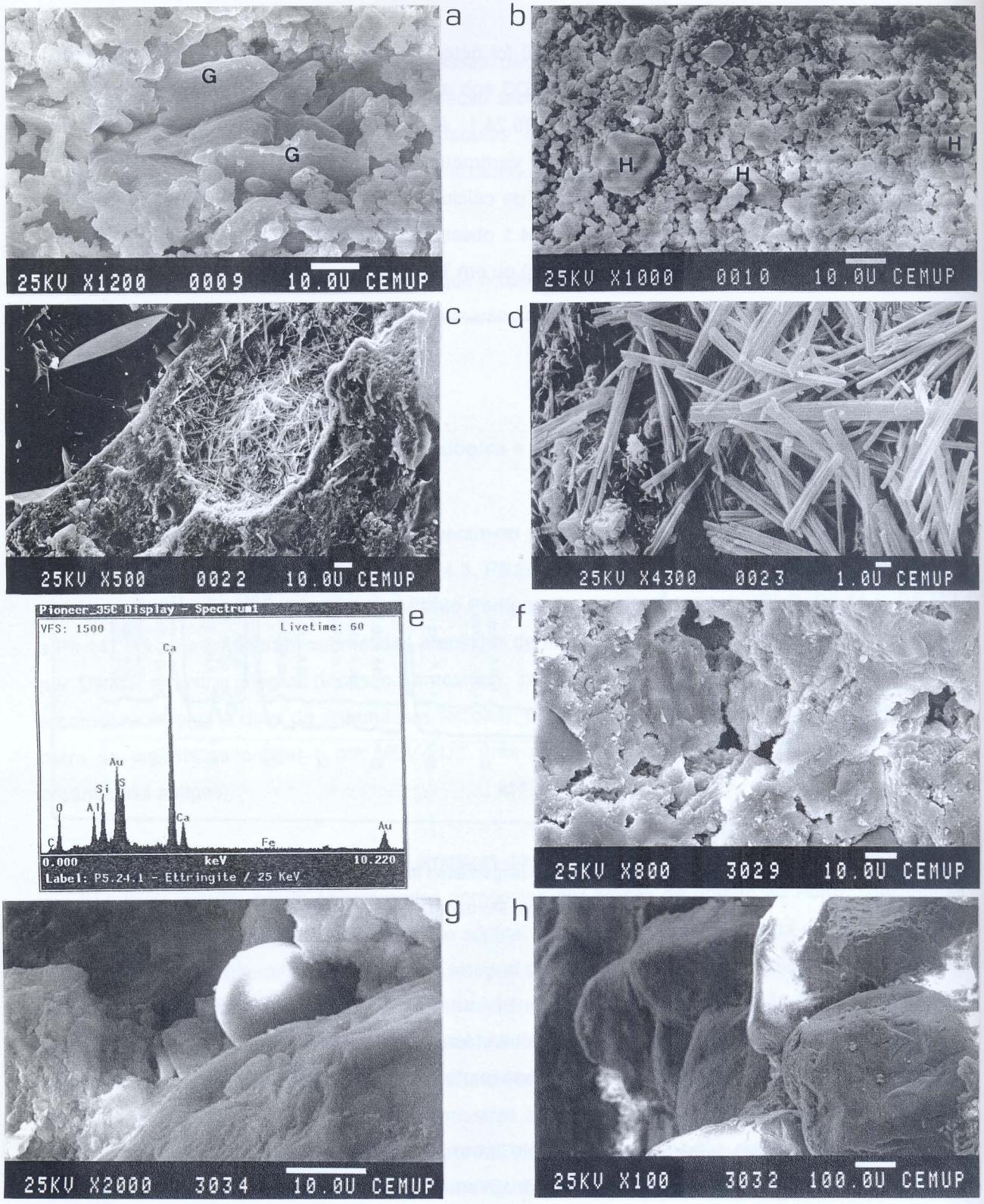

Fig. 3.52 - Alguns aspectos observados por MEV-EDS em amostras de argamassas.

Amostra de argamassa antiga de cal P5.24.2 - a) cristalização de gesso (G) no interior da argamassa; b) cristalização de halite (H) no interior da argamassa. Amostra de argamassa recente de cimento Portland P5.24.1 - c) cristais de etringite no interior de um grande poro; d) e) etringite: cristais colunares e espectro correspondente; f) silicatos de cálcio hidratados da pasta de cimento endurecido; g) cinza volante de superfície lisa, rica em Si, Fe e Al, depositada na superfície da amostra; h) aspecto da superfície da amostra, incluindo inertes de quartzo.

Em seis amostras de argamassas (três de argamassas antigas e três de argamassas recentes) foram analisados os extractos solúveis. No Quadro 3.11 e na Fig. 3.53 são apresentados os resultados dos iões Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} presentes nos extractos de sais solúveis das seis amostras analisadas e os valores da condutividade e do pH da solução, permitindo retirar as seguintes conclusões:

- os valores da condutividade e os teores de todos os iões são mais variáveis dentro de cada tipo de argamassa do que entre os dois tipos de argamassas;
- os valores da condutividade e os teores de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} são idênticos nos dois tipos de argamassas;
- contrariamente ao que seria de esperar, os teores em álcalis (Na^+ e K^+) são superiores nas amostras de argamassas antigas de cal do que nas amostras de argamassas recentes de cimento Portland;
- os valores do pH são em geral maiores nas argamassas de cimento Portland do que nas argamassas de cal, como seria aliás de esperar.

Quadro 3.11 - Resultados dos extractos solúveis de amostras de argamassas do Hospital de Santo António.

ANÁLISE QUÍMICA DE SAIS SOLÚVEIS - HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO										
AMOSTRA	CONDUTIVIDADE (µS/cm)	pH	Na+(%)	K+(%)	Ca2+(%)	Mg2+(%)	Cl-(%)	NO3-(%)	SO4 2-(%)	TOTAL (%)
ARGAMASSAS ANTIGAS DE CAL										
P5.4	876	7,7	0,14	0,091	0,64	0,022	0,28	0,53	0,96	2,66
P5.24.2	1400	7,3	0,43	0,45	1,2	0,004	0,74	0,85	2,7	6,4
P6.15	653	7,8	0,12	0,08	0,02	0,007	0,40	0,48	0,34	1,45
ARGAMASSAS RECENTES DE CIMENTO PORTLAND										
P5.2	1649	10,9	0,093	0,059	1,81	0,0004	1,05	0,022	0,60	3,63
P5.24.1	665	8,5	0,02	0,04	0,59	0,002	0,16	0,22	1,4	2,4
P6.14	1140	7,1	0,16	0,05	0,88	0,007	1,1	1,1	0,46	3,8

Relativamente aos resultados dos extractos solúveis de amostras deterioradas de granito do Porto do Hospital de Santo António (Quadro 3.8), os resultados apresentados no Quadro 3.11 permitem retirar as seguintes conclusões:

- os valores do pH das argamassas são superiores aos das amostras de pedras da fachada Este com diferentes deteriorações e em geral superiores aos das amostras de desagregação granular da fachada Sul;
- os teores em Na^+e Cl^- das argamassa são superiores aos das amostras de pedras com diferentes deteriorações;
- os teores em K^+, Mg^{2+} e NO_3^- das argamassas são da mesma ordem de grandeza dos das amostras de pedras com diferentes deteriorações;
- os teores em Ca^{2+}, SO_4^{2-} e as percentagens totais de iões de sais solúveis das argamassas são superiores aos das amostras de desagregação granular e placas, mas são inferiores aos das amostras de crostas negras e do material pulverulento existente sob as placas.

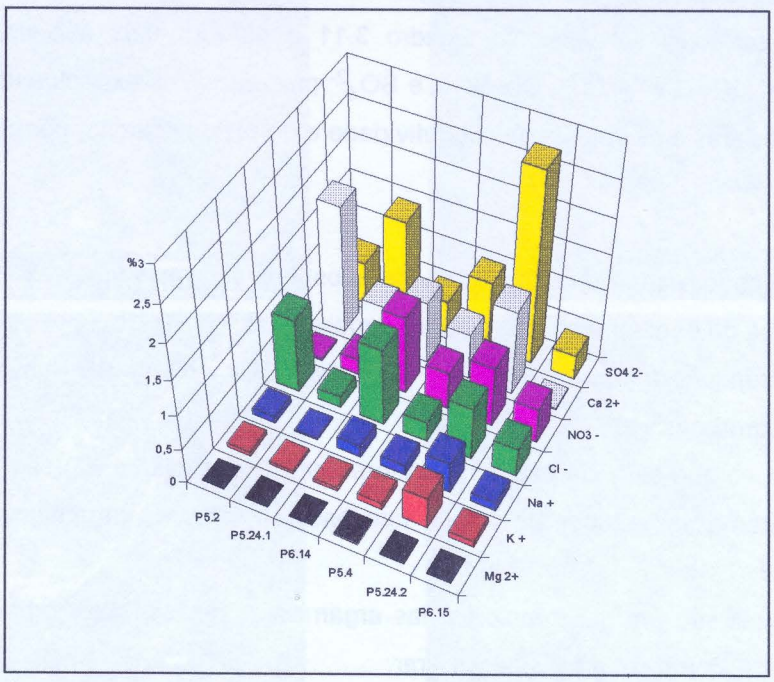

Fig. 3.53 - Teores de sais solúveis das amostras de argamassas do Hospital de Santo António.

Algumas das conclusões anteriores suscitam alguns comentários. O facto de, contrariamente ao que seria de esperar, os teores em álcalis (Na^+ e K^+) serem superiores nas argamassas antigas de cal em relação às amostras de argamassas recentes de cimento Portland, pode ser explicado por dois processos:

- as argamassas de cimento Portland estão sujeitas a maior lixiviação do que as argamassas antigas de cal, pelo que os álcalis podem ter migrado para a superfície da argamassa ou para as pedras adjacentes de granito, constituindo eflorescências de sais alcalinos e, posteriormente, podem ter sido lixiviados;
- as argamassas recentes de cimento Portland, menos porosas e permeáveis que as argamassas antigas de cal, podem ter fornecido os álcalis às argamassas antigas, através de um processo idêntico ao que se passa entre as argamassas de cimento Portland e as pedras de granito do Porto.

Não pondo de parte o segundo processo relativo à migração dos iões de sais solúveis das argamassas de cimento Portland para as argamassas antigas de cal, a observação de eflorescências de sais alcalinos na superfície das argamassas de cimento Portland (e apenas nestas) ou no contacto com as pedras de granito do Porto adjacentes, parece apontar para uma preponderância do primeiro processo. Efectivamente, as eflorescências recolhidas no exterior do hospital sobre argamassas de cimento Portland ou no contacto entre estas argamassas e as pedras graníticas adjacentes (amostras

P5.118 a P5.120) contêm sulfatos alcalinos (thenardite) e/ou sulfatos duplos (singenite) que confirmam este processo. De realçar que, nas fachadas do Hospital de Santo António, estes dois sulfatos foram identificados apenas nestas três amostras e também na amostra de argamassa de cimento Portland P5.103 (apenas a thenardite). Nas amostras de eflorescências obtidas em paredes de pedras graníticas com juntas de argamassas de cimento Portland, recolhidas em salas aquecidas do monumento (amostras P5.122 a P5.136), identificaram-se sulfatos e nitratos alcalinos (thenardite, glauberite e soda niter).

A formação destes sais alcalinos resulta da interacção entre as soluções salinas, que ascendem por capilaridade a partir do solo, e as argamassas de cimento Portland. As soluções salinas fornecem os iões SO_4^{2-} e NO_3^- que reagem com os iões Na^+ e K^+ fornecidos pelas argamassas, constituindo, após a evaporação da solução, os minerais de sais alcalinos solúveis. Este mecanismo tem sido referido por vários autores, nomeadamente Arnold e Zehnder (1987, 1989), López (1988), Henriques (1991), Böhm (1992), Fassina e Stevan (1992a), Hammecker (1993), Alves e Sequeira Braga (1993, 1994, 1996), Rösch e Schwarz (1993), Dohene (1994), Fassina (1996), Fassina et al. (1996a), Fassina et al. (1996c) e Klemm e Siedel (1996).

Fassina e Stevan (1992a) e Fassina et al. (1996c) atribuem a formação de thenardite e de aptitalite ($NaK_3(SO_4)_2$), presentes em eflorescências no interior da Igreja de S. Maria dei Miracoli, em Veneza, à reacção entre o ião SO_4^{2-} de soluções que ascendem por capilaridade e os iões Na^+ e K^+ presentes nas argamassas de cimento Portland utilizadas em trabalhos de restauro no século XIX. Alves e Sequeira Braga (1993, 1994, 1996) descrevem o mesmo processo relativamente à formação de thenardite e aptitalite, a partir da interacção das águas das chuvas (contendo SO_4^{2-}) com os carbonatos alcalinos das argamassas de cimento Portland em eflorescências no Edifício do Largo do Paço em Braga e, de niter e darapskite ($Na_3(NO_3)(SO_4)\cdot H_2O$), a partir de soluções salinas ricas em NO_3^- e SO_4^{2-} no Museu dos Biscainhos, na mesma cidade. Klemm e Siedel (1996) consideram que a cristalização de thenardite e singenite, sob a forma de eflorescências localizadas em paredes recentemente restauradas com argamassas de cimento Portland em monumentos de Freiberg, se deve igualmente à reacção do ião SO_4^{2-} de soluções que ascendem por capilaridade com os iões Na^+ e K^+ presentes nessas argamassas. Böhm (1992) considera que a presença de eflorescências de mirabilite e thenardite na ponte de Nydegg em Berna resultam da reacção dos carbonatos de sódio (natron e termonatrite) do betão com o ião sulfato. Fassina (1996) e Fassina et al. (1996a) atribuem ao cimento das argamassas a origem da thenardite, mirabilite e trona encontradas em eflorescências no interior da Igreja de Sta. Marija Ta' Cwerra em Malta.

Arnold e Zehnder (1987, 1989) consideram a utilização de argamassas de cimento Portland incompatível com trabalhos de restauro e preservação de monumentos, constituindo a sua aplicação um problema tão sério quanto a poluição atmosférica. Referem que o cimento Portland endurecido

pode conter até 1% de álcalis solúveis, formando, os iões lixiviados, eflorescências de carbonatos alcalinos. Quando se utiliza grande quantidade de argamassas de cimento, a quantidade de sais solúveis também é considerável. Adiantam que, a partir da utilização de cada 100 kg de cimento Portland com quantitativo em álcalis de 0,1%, se pode formar 460 g de natrite ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) ou 520 g de mirabilite, no caso de os carbonatos alcalinos reagirem com a atmosfera ácida. Quando os carbonatos alcalinos reagem com os sulfatos, nitratos e cloretos de magnésio ou cálcio autóctones, precipitam os carbonatos alcalino-terrosos pouco solúveis (hidromagnesite ($Mg_5((CO_3)_2OH)_2 \cdot 4H_2O$), nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) e calcite), formando-se também sulfatos, cloretos e nitratos de sódio e potássio. Uma vez que os nitratos e cloretos de cálcio e magnésio mostram humidades relativas de equilíbrio abaixo dos 53%, valores tão baixos que são encontrados apenas com carácter excepcional em salas fortemente aquecidas, nunca ou raramente cristalizam. Pelo contrário, os autores referem que os cloretos e nitratos de sódio e potássio, formados em consequência da utilização das argamassas de cimento Portland, deliquescem em humidades relativas compreendidas entre os 75 e 96%, cristalizando fácil e frequentemente em climas húmidos, tal como sucede com os sulfatos de sódio e magnésio. Arnold e Zehnder (1987, 1989) concluem assim que as argamassas de cimento Portland não só fornecem maior quantidade de sais solúveis, mas também transformam sais menos prejudiciais noutros mais perigosos.

Freitas et al. (1997) atribuíram às argamassas de colocação de placas de revestimento de serpentinito no interior da agência do Banco de Portugal em Braga a origem do ião sulfato que, por reacção com o ião magnésio do serpentinito, conduziu à formação de epsomite e de hexahidrite, presentes em eflorescências e plaquetas, provocando danos importantes na rocha.

Hammecker (1993) realizou vários ensaios de lixiviação em argamassas de cimento Portland. Para o efeito utilizou água desionizada e água da chuva recolhida em Estrasburgo, caracterizada pela sua elevada acidez (pH igual a 4,72), baixa mineralização (6mg/l) e teores não negligenciáveis em SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+ e Ca^{2+}. Nas condições atmosféricas ácidas de Estrasburgo (e também no Porto, como se mostra no Capítulo 5), o ácido sulfúrico contido nas águas da chuva conduz à dissolução dos hidrogenocarbonatos e dos carbonatos e à precipitação dos sulfatos. Para tentar simular melhor as condições reais reinantes num edifício, Hammecker (1993) supôs que todos os carbonatos e hidrogenocarbonatos e, consequentemente, toda a alcalinidade inicial das águas havia sido transformada em sulfatos. Verificou que, em praticamente todas as amostras de águas estudadas, o primeiro mineral a precipitar era o gesso. A singenite cristalizou para um factor de concentração de dez a quinze, permanecendo estável durante toda a evaporação. Após a formação de singenite, foi necessário um factor de concentração da ordem de mil para assistir à cristalização da mirabilite. Este mineral desestabilizou-se muito rapidamente, formando a glauberite, uma vez que a actividade do sódio devia ser extremamente mais importante que a do cálcio. Por último, desde que as concentrações dos cloretos tenham sido importantes, cristalizava a halite.

Hammecker (1993) refere que a ausência de calcite e kalicinite nos monumentos pode ser explicada pela diluição das soluções de contacto com as argamassas de cimento Portland, através de águas mais ácidas provenientes das precipitações directas ou de águas da chuva acumuladas nas redes porosas das rochas, formando preferencialmente sulfatos. Apesar da forte basicidade reinante nas argamassas, os sais observados nos edifícios e monumentos são característicos de um ambiente globalmente ácido. O cortejo mineral obtido por simulação da evaporação é próximo das associações de minerais de sais solúveis observadas nos monumentos, resultando da passagem de grandes quantidades de água sobre as argamassas. Adianta que os sais precipitados a partir das simulações termodinâmicas são, no entanto, demasiado potássicos comparativamente aos observados nos monumentos. Com efeito, a kalicinite e a arcanite estão ausentes dos monumentos e os sulfatos duplos de potássio, aptitalite e singenite, aparecem em proporções bem menores que as obtidas pelas simulações. Pelo contrário, os sais de sódio thenardite, mirabilite e halite, sistematicamente observados nas argamassas de cimento Portland, não aparecem senão em fracas quantidades nas simulações. A actividade do sódio deverá ser dez vezes superior à do potássio para que precipite a thenardite em vez da aptitalite. Por outro lado, as simulações da evaporação das soluções mostram claramente que o niter não se pode formar exclusivamente a partir da alteração da argamassa. Apesar de o potássio estar largamente disponível, os iões nitrato são demasiado pouco numerosos para contribuírem para a formação deste sal. De igual modo, a halite que se encontra em grandes quantidades nos monumentos, não se deverá formar a partir da alteração deste tipo de argamassa.

O mesmo autor conclui que as argamassas de cimento Portland fornecem sobretudo os iões K^+ e Na^+. Ainda que os cimentos contenham sulfatos, considera que a carga sulfatada é fornecida principalmente pela água da chuva, que apesar do seu baixo teor em SO_4^{2-}, introduz, por efeito de acumulação, fortes concentrações de sulfatos nas redes porosas das rochas, motivo por que nos monumentos se encontra sempre gesso, mesmo longe das juntas com argamassas. O mecanismo descrito explica também a ausência de minerais carbonatados e hidrogenocarbonatos na proximidade de juntas de argamassa de cimento Portland, uma vez que, embora as argamassas libertem estes iões em quantidades muito apreciáveis, em solução, eles são dissolvidos pela água da chuva ácida, sendo substituídos por sulfatos.

As experiências de Hammecker (1993) contrariam, em grande medida, as conclusões apresentadas por Casal Porto (1989), Cooper et al. (1991) e Cooper et al. (1993) de que as argamassas de cal das juntas são a principal fonte do cálcio necessário para formar o gesso presente nas várias deteriorações dos monumentos graníticos estudados por esses autores.

Com efeito, conforme se mostra no Capítulo 5, a água da chuva do Porto contém cálcio suficiente para formar o gesso, mineral com distribuição notável nos monumentos da cidade,

independentemente da proximidade ou mesmo inexistência de juntas de argamassas de cal ou de argamassas de cimento Portland. Além disso, no Hospital de Santo António, as pedras adjacentes a juntas constituídas exclusivamente por argamassas de cal apresentam, em geral, bom estado de conservação, mesmo quando se observam fenómenos de dissolução e lixiviação das argamassas. Contrariamente, as pedras adjacentes a juntas, em que foram empregues argamassas de cimento Portland, mostram-se muito deterioradas, exibindo desagregação granular intensa com recuo acentuado da superfície, principalmente junto aos contactos com as argamassas, conduzindo ao relevo das mesmas e eventualmente à sua queda por ausência de sustentação. Este fenómeno conduz portanto a uma erosão diferencial destas pedras, confirmando observações anteriores referidas por LNEC (1990b), Sequeira Braga et al. (1993) e Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994).

Durante a fase de evaporação das soluções salinas, as argamassas de cimento Portland das juntas mantêm-se húmidas por períodos de tempo superiores aos das pedras adjacentes de granito do Porto, gerando-se um fluxo de solução no sentido argamassa-pedras adjacentes, onde a água se evapora. As argamassas de cimento Portland desempenham o papel de reservatório de iões de minerais de sais solúveis, sobretudo de Na^+ e K^+. As argamassas podem também fornecer parte do Ca^{2+} necessário à formação do gesso, por dissolução da calcite pelas águas da chuva ácidas, não constituindo, todavia, a principal fonte deste ião, contribuindo apenas para um aumento do teor deste mineral nas pedras nas zonas de contacto com as argamassas, onde a deterioração é mais intensa.

3.3 - IGREJA DO CARMO

3.3.1 - Introdução

A Igreja da Venerável Ordem Terceira do Carmo é um belo edifício rococó, construído sobre risco do arquitecto e pintor viseense José de Figueiredo Seixas, tendo sido dedicada a Sant' Ana, mãe da Virgem Maria (Cunha e Freitas, 1956).

A igreja foi construída em granito do Porto, com pedras recolhidas na pedreira dos Ferradores (actual Praça de Carlos Alberto), facto mencionado no acordão de 10 de Junho de 1756, no qual a Ordem ajusta com o mestre pedreiro António Fernandes a quebra da alvenaria e esquadria para a obra. O acordão estipula que "Aos des dias do mez de Junho de mil sete centos sincoenta e seis annos estando prez.^{tes} os Ir.^{aos} abaixo declarados e assinados se ajustou com o N. Ir. Antonio Fes. Me Pedr.^{o} dequebrar apedra que fosse necessaria p.^{a} os aliceres, e mais alvenarias da nossa cappella apreço de oitenta reis o carro, com a obrigação de a carregar em zorra, ou carro conforme for mais conveniente; ficando somente por conta da Ordem o gasto da condução, e descarga, sendo

toda detal qualidade, que satisfaça ao Me da Obra conforme sua grandeza requer; e outro sim se ajustou taobem toda a esquadria que sahisse na pedreira (que hé esta nossa dos Ferradores) que servisse p.^{a} a obra deselhepagar avinte oito reis o palmo com a obrigação, e condiçoens que da Alvenaria se disserão tudo a tempo sem que a obra experimente indigencia dealgua della, e toda selheirá pagando as ferias conforme a louvação, ou avaliação e medição q dadita pedra se fizer;..." (Arquivo da Venerável Ordem Terceira do Carmo - Livro 1°. das Resoluções da Mesa da Venerável Ordem Terceira de Nossa Mãe e Senhora do Carmo, 1753 - 1812, (Livro N°. 5), folha 27v.).

Poucos dias depois, em 29 de Agosto de 1756, D. João da Silva Ferreira, Bispo de Tânger, Deão da Capela Ducal de Vila Viçosa e Governador Apostólico do Bispado do Porto, benze o lugar e lança a primeira pedra da fundação da igreja. As obras de pedraria, carpintaria e ferro duram até 1771. A capela, incompleta ainda na sua decoração, abre ao culto em 24 de Julho de 1768.

Cunha e Freitas (1956) refere que a igreja ostenta uma grande opulência de decoração, abundando as curvas de requebrada elegância, os contrastes de planos, favoráveis aos efeitos de luz, as conchas e os festões, cujas espécies se distinguem, mercê de hábil cinzeladura. A frontaria divide-se em três andares:

- no primeiro andar ressaltam as pilastras emparelhadas aos lados, nichos entre elas e a porta com as estátuas dos Santos Elias e Eliseu; sobre a porta, uma cartela recortada, um letreiro comemorativo da fundação, reformado quando das obras de limpeza da capela em Julho de 1843;
- no segundo andar sobressaem as mesmas pilastras aos lados guarnecidas com festões e capiteis compósitos; ao meio o nicho de Sant' Ana, a padroeira, é ladeado por dois janelões, em que a separação é feita por outras pilastras; sobre o nicho e os janelões sobrepõem-se aparatosos frontões; um varandim com balaústres encurva-se entre as pilastras laterais; no centro, o entabelamento ergue-se em frontão angular, para abrigo de um óculo;
- o terceiro andar constitui um amplo frontão de cornijas onduladas; o tímpano apresenta ao centro o brasão da Ordem com a coroa régia e, nos cantos, primorosos festões e pirâmides; o fastígio é encimado por uma cruz singela, ladeada pelas estátuas dos Evangelistas, em acrotérios.

Na fachada virada ao nascente, rasgam-se a porta travessa e quatro janelas com vistosos frontões, ricamente cinzelados. Em 1911-12 ficou concluído o trabalho de revestimento de azulejos desta fachada. Desenhou os cartões o artista italiano Silvestro Silvestri e foi artista executante Carlos Branco, nas fábricas do Senhor d' Além e da Torrinha em Vila Nova de Gaia. O painel representa a imposição do escapulário no Monte Carmelo, dentro de uma elaborada moldura rococó.

O interior da Igreja é de uma só nave, com capela-mor e seis altares colaterais, no corpo do templo, três de cada lado. Realçam nas paredes pilastras de capiteis compósitos. A capela-mor é de abóboda pintada, tendo um belo retábulo de talha dourada executado em 1776, em que estão representadas as imagens de Cristo crucificado, Sant' Ana e Nossa Senhora do Carmo. O arco triunfal da capela-mor é sobrepujado pelo escudo de armas da Ordem e, nas suas pilastras estão colocadas as estátuas de S. José e S. Joaquim. Os altares laterais datam de 1771 e o coro de 1788.

As estátuas de Sant' Ana, de Santo Elias e Santo Eliseu na frontaria e, as de S. José, S. Joaquim e de dois anjos no arco cruzeiro da capela foram executadas em Génova por volta de 1770, tendo custado a soma de 454$295 reis, incluindo as despesas de fretes, direitos, portagem da Alfândega e demais encargos. A estátua de Santo Elias situa-se, para quem está voltado para a frontaria da Igreja, à esquerda da porta principal, tendo sido identificada por algumas das características referidas na Iconografía de los Santos (Roig, 1950), designadamente pela túnica e capa, espada flamejante na mão direita e livro na mão esquerda. A estátua de Santo Eliseu situa-se à direita da porta principal, tendo sido identificada pela túnica e pálio.

Em Outubro e Novembro de 1992, as fachadas Sul e Este da Igreja foram submetidas a trabalhos de limpeza e restauro, dado o seu aspecto enegrecido e inestético, sem que tivessem sido antecedidos de qualquer estudo prévio ou de qualquer acompanhamento técnico durante a fase de execução dos trabalhos de conservação, altura em que se procedeu à amostragem das diversas formas de deterioração então evidentes.

3.3.2 - Amostragem

Na Igreja do Carmo recolheram-se vinte e uma amostras das diversas patologias na frontaria (fachada Sul), nomeadamente quatro de crostas negras, quatro de desagregação granular, oito de placas e cinco de material pulverulento localizado sob as placas, designando-se por IC.

As pedras utilizadas na construção da Igreja do Carmo já se apresentavam meteorizadas, como sucedera no Hospital de Santo António. A percentagem média de minerais de neoformação nas doze amostras de desagregação granular e placas, calculada por análise semi-quantitativa a partir dos resultados de DRX-RT, é de 3,0 ± 0,8%, variando entre 2 e 4%, valor idêntico ao da média de minerais de neoformação das amostras de rocha meteorizada compacta de granito do Porto (2,4%), referido no Capítulo 1. No total das vinte e uma amostras IC estudadas, a caulinite foi identificada por DRX-RT em dez amostras e a clorite em apenas três amostras. A localização das amostras é apresentada nas Fig. 3.54 e 3.55.

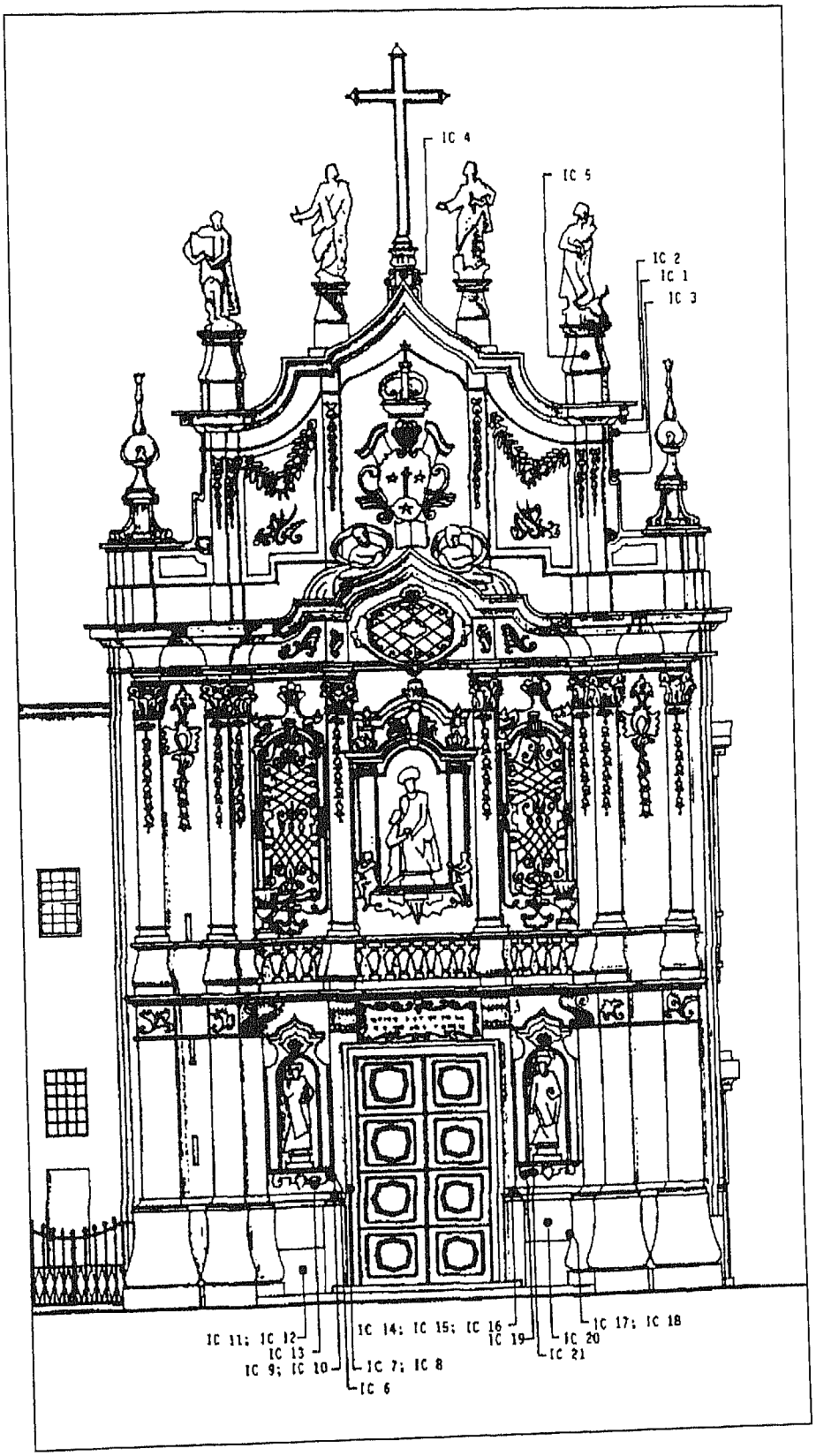

Fig. 3.54 - Localização das amostras recolhidas na frontaria da Igreja do Carmo (adaptação de desenho cedido pela Venerável Ordem Terceira do Carmo).

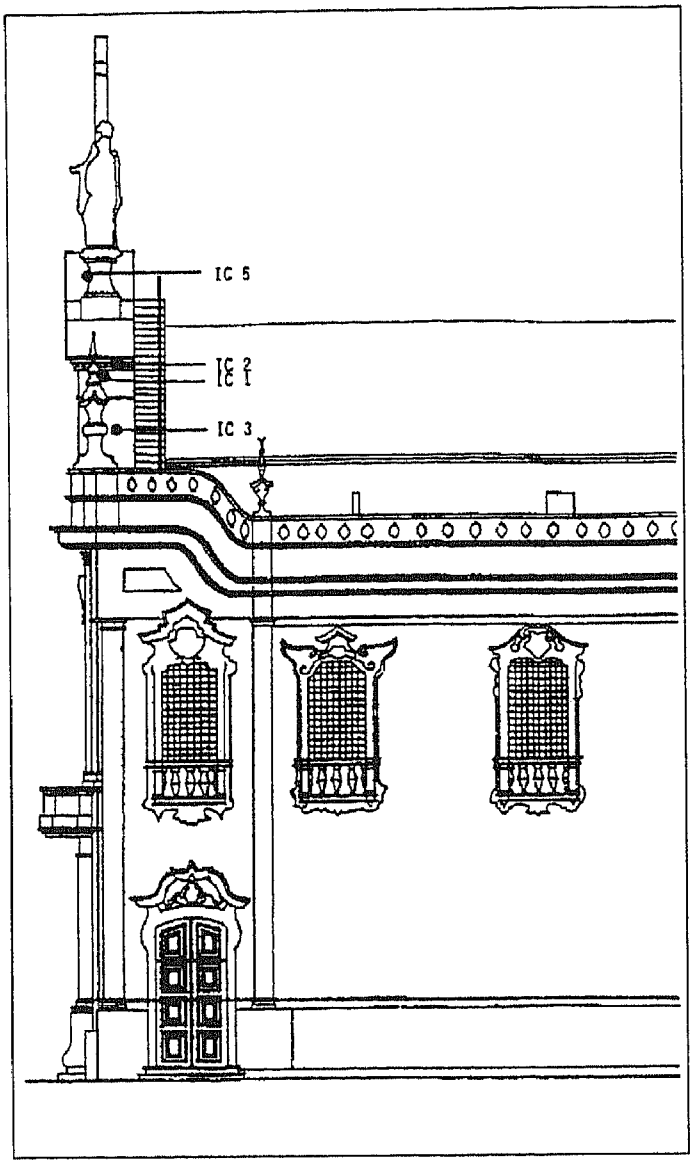

Fig. 3.55 - Localização das amostras recolhidas na Igreja do Carmo (adaptação de desenho cedido pela Venerável Ordem Terceira do Carmo).

3.3.3 - Descrição e localização das patologias

A frontaria da Igreja do Carmo exibia um aspecto muito enegrecido que impedia e leitura de muitos dos seus pormenores arquitectónicos. A arquitectura rococó, rica em detalhes escultóricos, nichos, reentrâncias e trechos salientes, proporcionou, por seu lado, a acumulação de poeiras e sujidades, o desenvolvimento de crostas negras em locais abrigados e o abrigo de uma colónia numerosa de pombos que contribuíram para o aspecto altamente inestético do monumento, antes dos últimos trabalhos de conservação realizados em Outubro e Novembro de 1992.

As placas desempenham um papel mais relevante do que no Hospital de Santo António, não só em quantidade, mas também em termos de área afectada. Algumas placas da Igreja do Carmo mostram duas gerações, correspondentes a duas fases sucessivas de desenvolvimento, com formação de uma nova placa após a queda total ou parcial da placa original, facto só muito raramente observado no Hospital de Santo António, mas referido por Fitzner e Heinrichs (1991, 1994) nos monumentos de Petra construídos com arenitos.

As amostras IC3, IC7 e IC9 foram observadas à lupa binocular com o objectivo de calcular a espessura média dos filmes negros que as recobrem. No Quadro 3.12 são apresentados os resultados das vinte e uma determinações realizadas.

Quadro 3.12 - Espessuras dos filmes negros obtidas por observação à lupa binocular.

AMOSTRAS	VALORES MÉDIOS OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA (μm)	VALORES LIMITE OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA (μm)
IC3 (9 medições)	122	55 - 202
IC7 (6 medições)	58	37 - 92
IC9 (6 medições)	125	55 - 239

A espessura média dos filmes negros varia entre os 58 e os 125 μm, atingindo um máximo de 239 μm, valores idênticos aos obtidos para os filmes negros do Hospital de Santo António (médias entre 80 e 210 μm, atingindo valores de 370 μm). Confirmou-se também o contraste nítido entre os filmes negros e os substratos graníticos, corroborando a tese de os filmes negros se formarem a partir da fontes exógenas relativamente ao granito do Porto.

As características macroscópicas e a localização das diferentes patologias são idênticas às descritas no Hospital de Santo António, respectivamente nos pontos 3.2.3 e 3.2.4. A quantidade de argamassa de cimento Portland nas juntas era bastante menor que a empregada no Hospital de Santo António, contrariamente ao que sucede actualmente, consequência da utilização generalizada desta argamassa nos trabalhos de conservação de 1992, não se tendo então observado eflorescências sobre argamassas de cimento Portland ou sobre as pedras de granito do Porto.

3.3.4 - Estudo mineralógico das patologias

Todas as vinte e uma amostras foram analisadas por DRX-amostra integral e apenas quatro (IC2, IC7, IC8 e IC19) por MEV-EDS.

O gesso é o mineral de sais solúveis mais frequente na Igreja do Carmo, tal como sucede aliás no Hospital de Santo António e, o único identificado por DRX-amostra integral. O gesso foi

identificado em todas as quatro amostras de crostas negras, em quatro das cinco amostras de material pulverulento existente sob as placas, numa das oito amostras de placas e numa das quatro amostras de desagregação granular. Na Fig. 3.56 são apresentados os difractogramas de cada um dos tipos de amostras recolhidas.

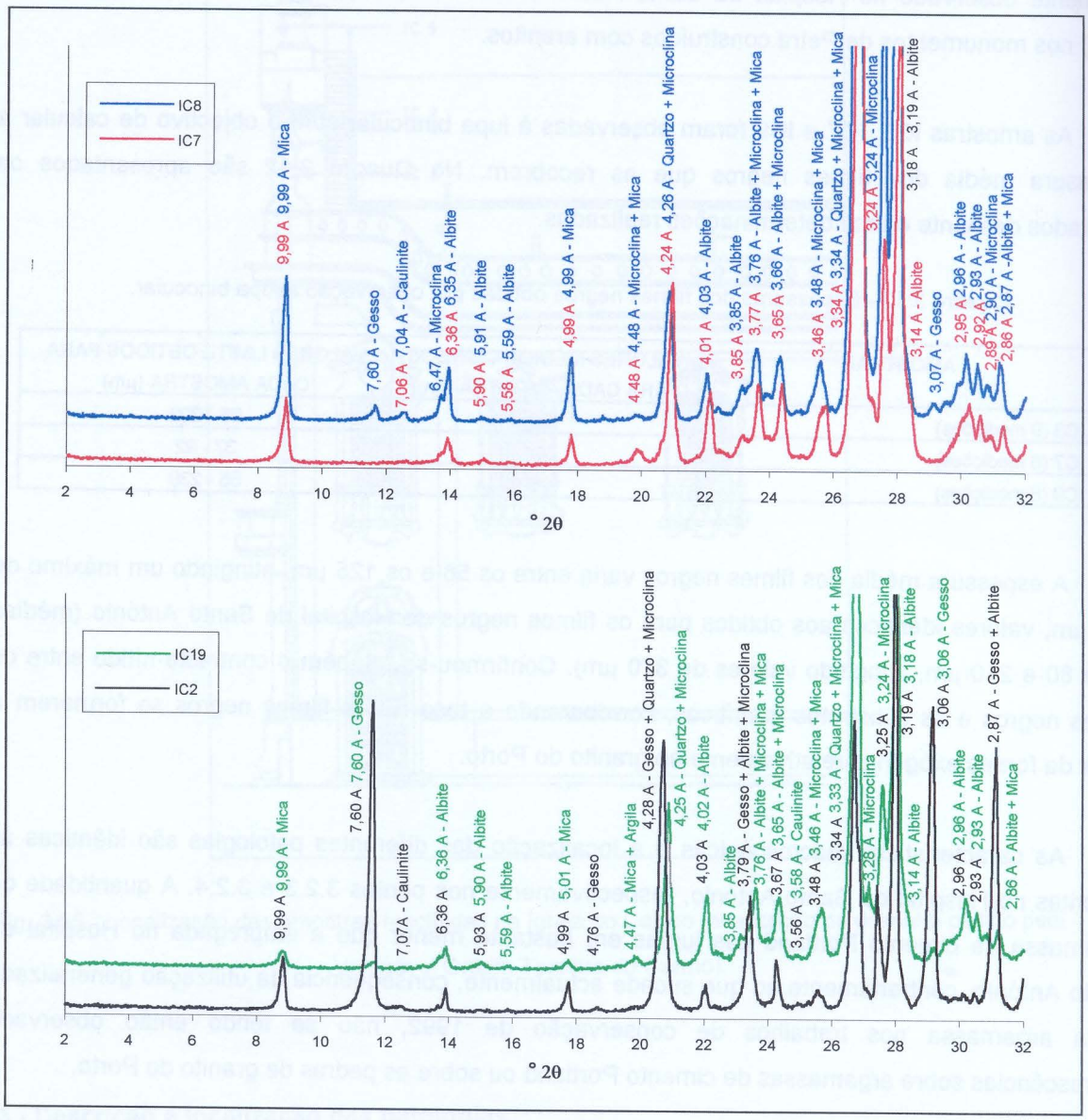

Fig. 3.56 - Difractogramas de amostras da Igreja do Carmo; amostra IC8 - material pulverulento da placa IC7; amostra IC7 - placa; amostra IC19 - desagregação granular; amostra IC2 - crosta negra.

A microscopia electrónica de varrimento permitiu identificar o gesso (Fig. 3.57b,c,d,e) em todas as amostras analisadas por esta técnica e, ainda, a halite sob a forma de numerosos cristais cúbicos perfeitos na amostra IC19 (Fig. 3.57a) e de dois cristais cúbicos com figuras de dissolução na amostra IC7. Analisaram-se ainda cinzas volantes de superfície lisa, ricas em Si e Al (Fig. 3.57e) e de cinzas volantes porosas, ricas em C e S (Fig. 3.57f), nas amostras IC7 e IC2.

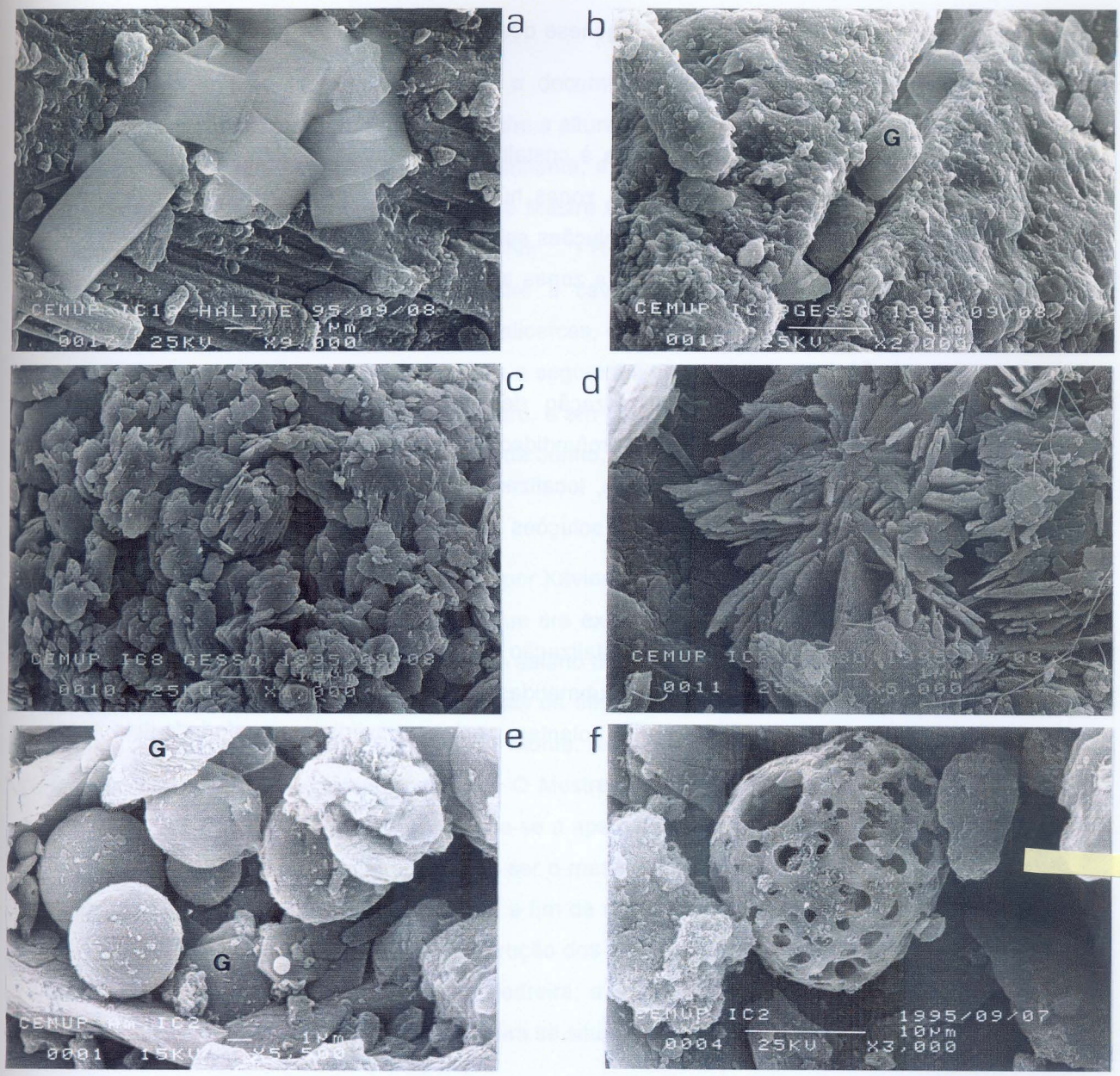

Fig. 3.57 - Aspectos obtidos por MEV-EDS em amostras de patologias da Igreja do Carmo

a) - IC19 - desagregação granular - cristais perfeitos de halite sobre microclina; b) IC19 - desagregação granular - cristalização de gesso (G) numa fissura existente entre dois cristais de plagioclase; c) IC8 - material pulverulento - cristais de gesso; d) IC8 - material pulverulento - cristais de gesso; e) IC2 - crosta negra - cristais de gesso e cinzas volantes de superfície lisa, ricas em Si e Al; f) IC2 - crosta negra - cinza volante porosa, rica em C e S.

A localização, distribuição e as associações mineralógicas de sais solúveis associadas a cada uma das diversas formas de deterioração da pedra na Igreja do Carmo são idênticas às do Hospital de Santo António, pelo que os mecanismos responsáveis pela génese das diferentes patologias são semelhantes nos dois monumentos. Confirma-se, portanto, o papel importante do local de

cristalização dos minerais de sais solúveis na génese dos vários tipos de deterioração do granito do Porto.

A desagregação granular está associada à cristalização de gesso e minerais muito solúveis como a halite no interior da rede porosa, em zonas húmidas, não lixiviadas do rés-do-chão das fachadas, submetidas à ascensão capilar de soluções salinas, a zonas expostas, orientadas para os ventos chuvosos de Sul e Sudoeste e, ainda, a zonas adjacentes a juntas onde foram empregues argamassas de cimento Portland.

As placas estão associadas à cristalização de grande quantidade de gesso, segundo superfícies localizadas a alguns milímetos de profundidade e paralelamente às superfícies exteriores das pedras, em áreas húmidas, não lixiviadas, localizadas nas partes mais baixas das fachadas, submetidas à acção da ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo ou de elementos arquitectónicos horizontais.

As crostas negras estão associadas à cristalização de gesso à superfície das pedras, em zonas húmidas, abrigadas da chuva directa e não submetidas às águas de escorrência, mas sujeitas à deposição de grandes quantidades de cinzas volantes, poeiras e sujidades, conferindo-lhes a cor negra.

3.4 - TORRE DOS CLÉRIGOS

3.4.1 - Introdução

Xavier Coutinho (1965a,b) refere que a Irmandade dos Clérigos funcionava na Igreja da Misericórdia desde 1707. Em 1731 foi-lhe oferecido um terreno no lugar da Cruz de Cassoa, pelo que foi decidido construir aí a igreja própria. O projecto da nova igreja foi entregue a Nicolau Nasoni (1691-1773) que apresentou o risco à aprovação da Mesa em sessão de 13 de Dezembro de 1731. A 23 de Abril de 1732 abriram-se os alicerces e a 2 de Junho do mesmo ano procedeu-se à cerimónia solene do lançamento da primeira pedra. A igreja foi aberta ao público, ainda incompleta em 1748 e a frontaria terminada em 1750. A sagração, revestida de muita pompa, realizou-se apenas em 1779. A construção da torre iniciou-se em 1748 e só ficou concluída em 1763. O primeiro mestre pedreiro a ajustar a obra da igreja foi o Mestre António Pereira, sucedendo-lhe o Mestre Miguel Francisco que procurou remediar os erros cometidos pelo seu antecessor. A torre foi construída pelos mestres pedreiros Manuel António de Sousa, Manuel Bento da Silva, os grandes constructores artísticos de toda a obra dos Clérigos, Domingos da Costa e Caetano Pereira.

Xavier Coutinho (1965b), recorrendo a documentos da época, adianta que na igreja "os bazamentos das paredes serão de cantaria athe a altura de sinco palmos e toda esta pedra ha-de ser mui branca e mui liza, sem pellos nem sardinhenta, e escudada e se acaso della usar alguma que não seja capaz pera o que ouver de servir, o Mestre será obrigado a lavrar outra à sua custa pera aquelle menistério pera que a outra não servir;...". Relativamente à escavação das fundações da igreja "emtrárão os trabalhadores do Mestre a cavar, dando principio da parte do Adro dos enforcados, onde se principiárão a abrir os alicerces, de cuja parte levão a altura de trinta palmos, que só a tantos se deu e achou firmeza pera a segurança necessaria pera a d.ª obra e principio dos alicerces, que em parte principião sobre saybro, e em parte sobre algua fraga, e levou esta cava até o dia trinta e hum de Mayo, pois no dia dous de Junho, como constará do termo abayxo, se Lançou a primeyra pedra...".

Um dos documentos da altura, citado por Xavier Coutinho (1965b), refere que para executar a obra, a Irmandade comprou uma pedreira que era explorada, directamente, sob a responsabilidade do Mestre Leonardo da Costa que percebia o salário de 180 mil reis diários. O autor refere ainda que em Setembro de 1753 trabalhavam 11 oficiais da obra, 5 trabalhadores pagos a 120 reis, 2 trolhas pagos a 200 reis e 5 oficiais da Pedra ou do Monte. No período de 1749-1755, começa a construção da casa, enfermaria e basamentos da torre. O Mestre Manuel António de Sousa continua a assinar as contas com Caetano Pereira, mas verifica-se a aparição de outro mestre, Manuel Bento da Silva. O mestre da pedreira, no monte, continua a ser o mesmo: Leonardo da Costa. Em 1758, a confraria continuava e explorar a pedreira, no monte, a fim de retirar os materiais para a obra, com excepção da pedraria de qualidade, utilizada na construção dos altares do interior da igreja, que era comprada fora. Para conveniente exploração desta pedreira, a Irmandade dispunha mesmo, de carros e de outras alfaias. Conclui-se assim que a pedreira se situava no Monte Pedral.

A igreja dos Clérigos não foi concebida de um jacto, desenhada de uma só vez. O projecto foi sendo modificado e só posteriormente foi decidida a construção do hospital e enfermaria para os clérigos pobres e finalmente a torre. Prova-o o facto de só muito mais tarde, em 1757, a Irmandade ter conseguido os terrenos necessários para a construção da torre, decorrendo já as obras da igreja desde 1732 (Xavier Coutinho, 1965b).

A história prolongada da construção dos Clérigos acompanhou quase inteiramente a carreira de Nasoni no Porto (entre 1725 e 1773), oferecendo uma síntese brilhante do estilo do pintor-arquitecto toscano, que tão profundamente afectou a expressão das belas artes no Entre Minho e Douro. A Igreja dos Clérigos, desenhada italicamente sem torres, tem planta em forma de elipse de grande elegância, entre dois rectângulos, um oblongo (a capela-mor), e outro sobre a sua largura (a galilé). A fachada da igreja compreende dois andares. No primeiro andar, duas janelas com ornatos

vegetais, ladeiam um janelão central. Algumas pilastras com capitéis compósitos alijeiram-lhe a silhueta. No segundo andar, outro janelão expõe uma tiara pontifícia, ladeada pelas estátuas toscas de S. Pedro e S. Filipe Neri, respectivamente à esquerda e à direita, para quem está voltado para a frontaria. No topo, um frontão triangular partido ostenta o monograma A.M., em homenagem à padroeira da igreja, N.ª S.ra da Assunção. A frontaria é sobrepujada por uma cruz papal ladeada por quatro grandes fogaréus. As fachadas laterais da igreja são extensas, mas excessivamente pobres na sua decoração (Xavier Coutinho, 1965a).

Noutro trabalho, Xavier Coutinho (1965b) considera que a planta da Torre dos Clérigos foi inspirada em parte pelos "campanili" medievais italianos e sobretudo na torre do Palácio Público de Siena. Composta de quatro zonas, divididas em seis secções diferentes, a Torre dos Clérigos oferece o mesmo sistema de proporções maneiristas das fachadas do resto do conjunto. Nasoni, obedecendo porém ao espírito brando do século XVIII, introduziu nos ângulos redondos uma nota suave, fazendo com que as linhas dos perfis corram com graça e destreza até aos ornatos explosivos da última zona sineira que constitui uma homenagem ao rococó de finais de dezassete.

A torre é uma obra prima do barroco europeu, mede 75,6 metros de altura e 7,73 por 8,15 metros na base, sendo servida no interior por uma escada de granito com duzentos e vinte e cinco degraus, permitindo o acesso às várias varandas. Delgado Rodrigues et al. (1994) dividem-na em dois corpos, o primeiro com quatro andares de base quadrada e cunhais arredondados e, o superior com dois andares de base oitavada. Tem como face principal a ocidental, apresentando no primeiro andar uma porta emoldurada e encimada por um medalhão ornado, seguindo-se um nicho com a estátua de S. Paulo (Xavier Coutinho, 1965b) e não de S. Filipe Neri como afirmam os autores. De facto, o santo empunha uma espada na mão direita, principal atributo de S. Paulo (Roig, 1950). O segundo andar é iluminado por uma janela. No terceiro, aparece uma larga varanda coroada por um frontão triangular no qual gira o sino, encimado por um entabelamento arqueado na frente, onde surge um escudo coberto com as chaves de S. Pedro. Uma platibanda fechada com fogaréus nos cantos e medalhões no centro, remata este corpo. A partir do primeiro corpo e recuado da linha de prumo, eleva-se a torre sineira terminal, recoberta de motivos escultóricos decorativos, conseguindo Nasoni associar à linguagem das massas e volumes a sua formação de pintor decorador.

Em sequência dos estudos efectuados por LNEC (1991b) procedeu-se entre Fevereiro e Abril de 1994 à limpeza e conservação da Torre dos Clérigos, enegrecida devido à formação de crostas e filmes negros. Nestes trabalhos, optou-se pela aplicação de um biocida (Acticide 50 X com uma concentração de 5%), em seguida por uma lavagem cuidadosa com água, depois pelo fechamento de juntas com uma argamassa especial (ligante Emaco Resto) e posteriormente pela aplicação de um hidrófugo (Siliker S 101). Após os trabalhos de conservação, a torre exibia um aspecto visual muito satisfatório, contrastando com o apresentado pela frontaria da igreja, anteriormente sujeita a

trabalhos de limpeza com recurso ao método mais agressivo de lavagem com solução aquosa de ácido fluorídrico (2,5%), preconizado por Castro et al. (1988) e Delgado Rodrigues e Castro (1989).

3.4.2 - Amostragem

Na Torre dos Clérigos recolheram-se dezasseis amostras de diversas patologias nos lados Oeste (oito amostras), Norte (seis amostras), Este (uma amostra) e Sul (uma amostra), designadamente doze de desagregação granular, duas de crostas negras, uma de placas e uma de plaquetas, designando-se por TC.

As pedras utilizadas na construção da Torre dos Clérigos também já se apresentavam meteorizadas. A percentagem média de minerais de neoformação, calculada por análise semi-quantitativa a partir dos dez difractogramas de raios X - amostra integral é de 3,9 ± 1,4%, variando entre 1 e 6%, valor um pouco superior ao da média de minerais de neoformação das amostras de rocha meteorizada compacta de granito do Porto (2,4%), referido no Capítulo 1. A caulinite foi identificada por DRX-RT em seis das dez amostras, tendo sido ainda identificada em todos os nove difractogramas das fracções menores que 63 μm, obtidas por peneiração. A clorite foi identificada em seis dos nove difractogramas das fracções menores que 63 μm e a gibsite apenas na amostra TC10. A localização das amostras é apresentada na Fig. 3.58.

3.4.3 - Descrição e localização das patologias

A arquitectura da Torre dos Clérigos apresenta grandes superfícies planas e número relativamente reduzido de áreas abrigadas da chuva, o que aliado à forma e exposição do monumento à chuva e vento, não proporciona uma acumulação conspícua de sais solúveis à superfície das pedras de granito do Porto. Por este motivo, as crostas negras são de dimensão reduzida, formando-se sobretudo sob as cornijas e pequenos pormenores arquitectónicos salientes, especialmente no lado Norte. Existem, todavia, crostas negras com relevo superficial com formas dendríticas características, atingindo espessuras consideráveis (6 mm na amostra TC8).

As patologias dominantes são a desagregação granular e os filmes negros, a primeira dominante na zona mais alta da torre (principalmente acima dos telhados das casas circunvizinhas), os segundos, dominantes na zona inferior da torre. As placas aparecem em menor quantidade e importância do que na Igreja do Carmo, estando geralmente recobertas por filmes negros.

Tal como foi referido a propósito da Igreja do Carmo no ponto 3.3.3, as características macroscópicas e a localização das diferentes patologias são idênticas às descritas no Hospital de

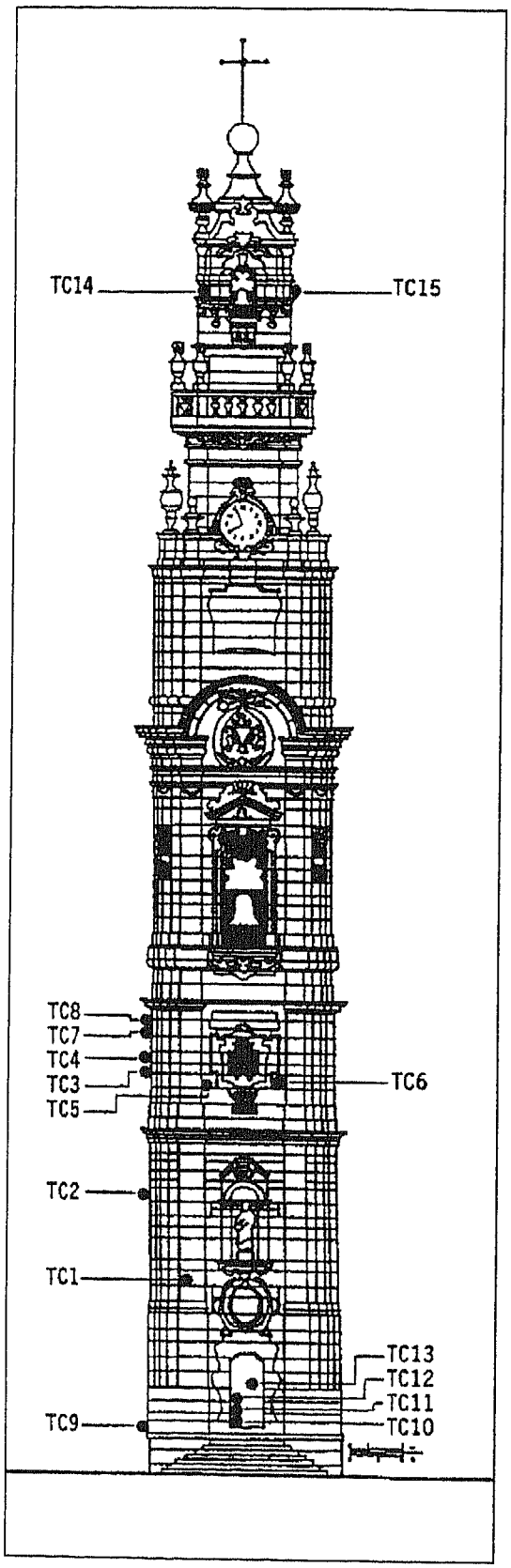

Fig. 3.58 - Localização das amostras recolhidas na Torre dos Clérigos (adaptação de desenho cedido pela Direcção Geral dos Edifícios e Monumentos Nacionais).

Santo António, respectivamente nos pontos 3.2.3 e 3.2.4. Há, no entanto, um ponto divergente. Na Torre dos Clérigos, a zona mais afectada pela desagregação granular é a zona de topo, fustigada pela chuva e vento, enquanto que no Hospital de Santo António as áreas mais afectadas pela desagregação granular são as áreas mais baixas das fachadas, sujeitas à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo. Os filmes negros dominam na zona mais baixa da Torre dos Clérigos, sendo preponderantes nos pisos superiores no Hospital de Santo António.

3.4.4 - Estudo mineralógico das patologias

A recolha das amostras efectuou-se enquanto decorriam os trabalhos de limpeza e conservação da Torre dos Clérigos em 1994. Excluindo as amostras recolhidas no interior (TC10, TC11, TC12 e TC13), todas as restantes haviam sido previamente submetidas à aplicação do produto biocida. Além disso, as amostras TC1, TC5, TC9, TC14, TC15 e TC16 haviam sido também sujeitas a lavagem com água. As amostras TC14, TC15 e TC16 haviam sido igualmente submetidas à aplicação do produto hidrófugo. Estes tratamentos podem ter influenciado os resultados das análises mineralógicas efectuadas, especialmente através da redução da quantidade de sais solúveis.

Dez das dezasseis amostras foram analisadas por DRX-amostra integral, nove por DRX das fracções menores que 63 μm, obtidas por peneiração e apenas quatro (TC8, TC10, TC13 e TC14) por MEV-EDS.

O gesso é o mineral de sais solúveis mais frequente e abundante na Torre dos Clérigos, tal como sucede no Hospital de Santo António e na Igreja do Carmo. Com excepção da halite, identificada na amostra TC10, o gesso foi o único mineral identificado por DRX, designadamente em nove das doze amostras de desagregação granular, nas duas amostras de crostas negras, na amostra de placa e na amostra de plaquetas. Na Fig. 3.59 são apresentados os difractogramas de cada um dos tipos de amostras de patologias recolhidas.

A microscopia electrónica de varrimento permitiu identificar o gesso nas amostra TC8 (Fig. 3.60d), TC10 (Fig. 3.60b) e TC 13 (Fig. 3.60a) e a halite na amostra TC10. Nas amostras TC8 e TC14, recolhidas no exterior do monumento, observaram-se cinzas volantes de superfície lisa, ricas em Si, Al e Fe (Fig. 3.60f) e cinzas volantes porosas, ricas em C e S (Fig. 3.60 c,e).

Na amostra TC14 detectou-se um filme superficial provavelmente resultante da aplicação ou do produto hidrófugo ou do produto biocida. Constatou-se que a aplicação dos produtos biocida e hidrófugo, bem como a lavagem da pedra com água, não retirou todos os sais solúveis das amostras

das diversas patologias, nomeadamente o gesso e a própria halite muito mais solúvel, nem todas as partículas de poluição responsáveis pelo enegrecimento das superfícies, como se comprova pela presença de cinzas volantes.

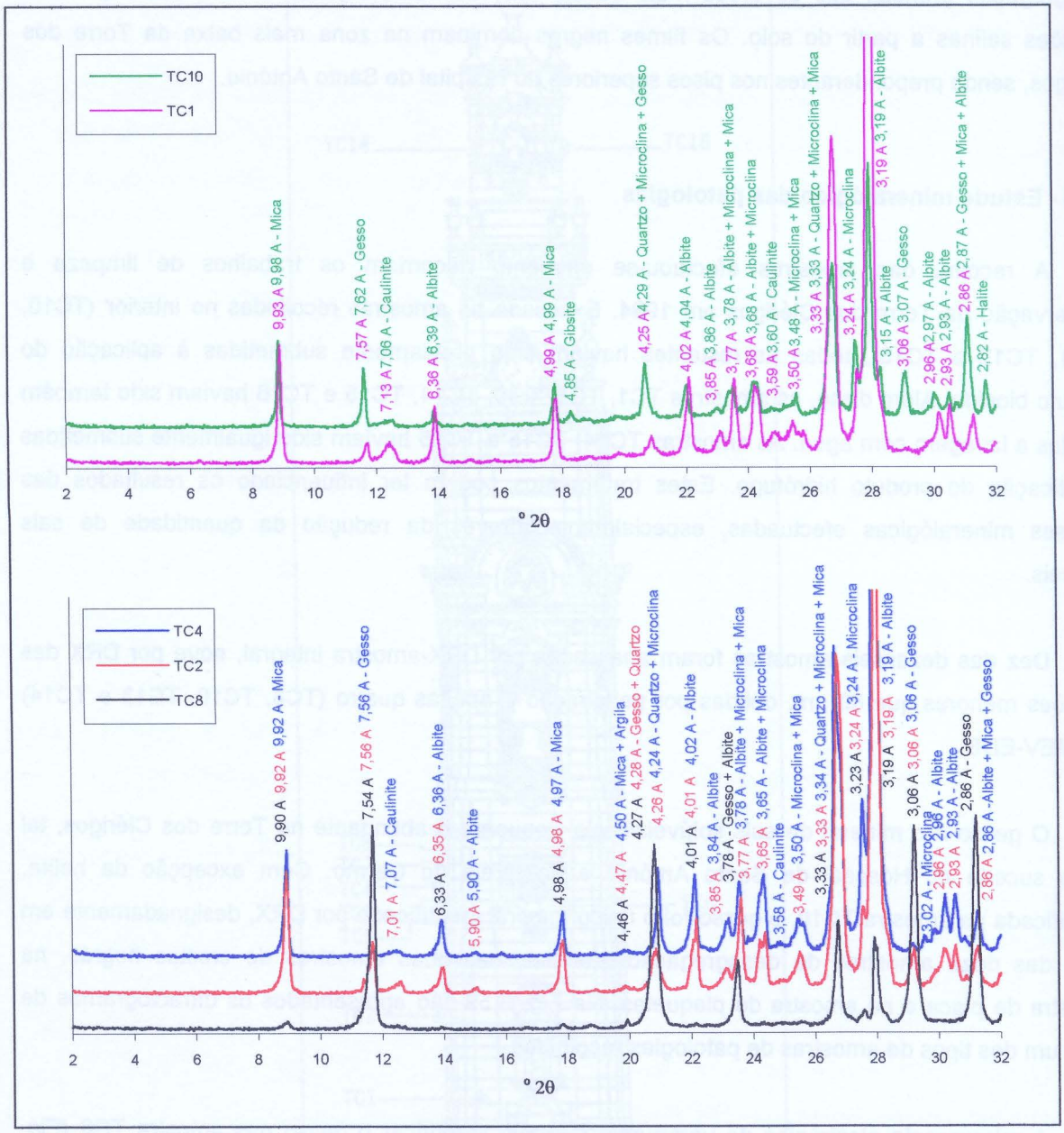

Fig. 3.59 - Torre dos Clérigos - difractogramas das fracções < 63 μm obtidas por peneiração; amostra TC10 - desagregação granular (interior); amostra TC1 - desagregação granular (exterior); amostra TC4 - placa; amostra TC2 - plaquetas; amostra TC8 - crosta negra.

A localização, distribuição e as associações mineralógicas de sais solúveis associadas a cada uma das diversas formas de deterioração da pedra na Torre dos Clérigos são idênticas às do Hospital de Santo António e às da Igreja do Carmo. Os mecanismos responsáveis pela génese das diferentes

patologias são portanto semelhantes nos três monumentos. Confirma-se, assim, o papel importante do local de cristalização dos minerais de sais solúveis na génese dos vários tipos de deterioração do granito do Porto.

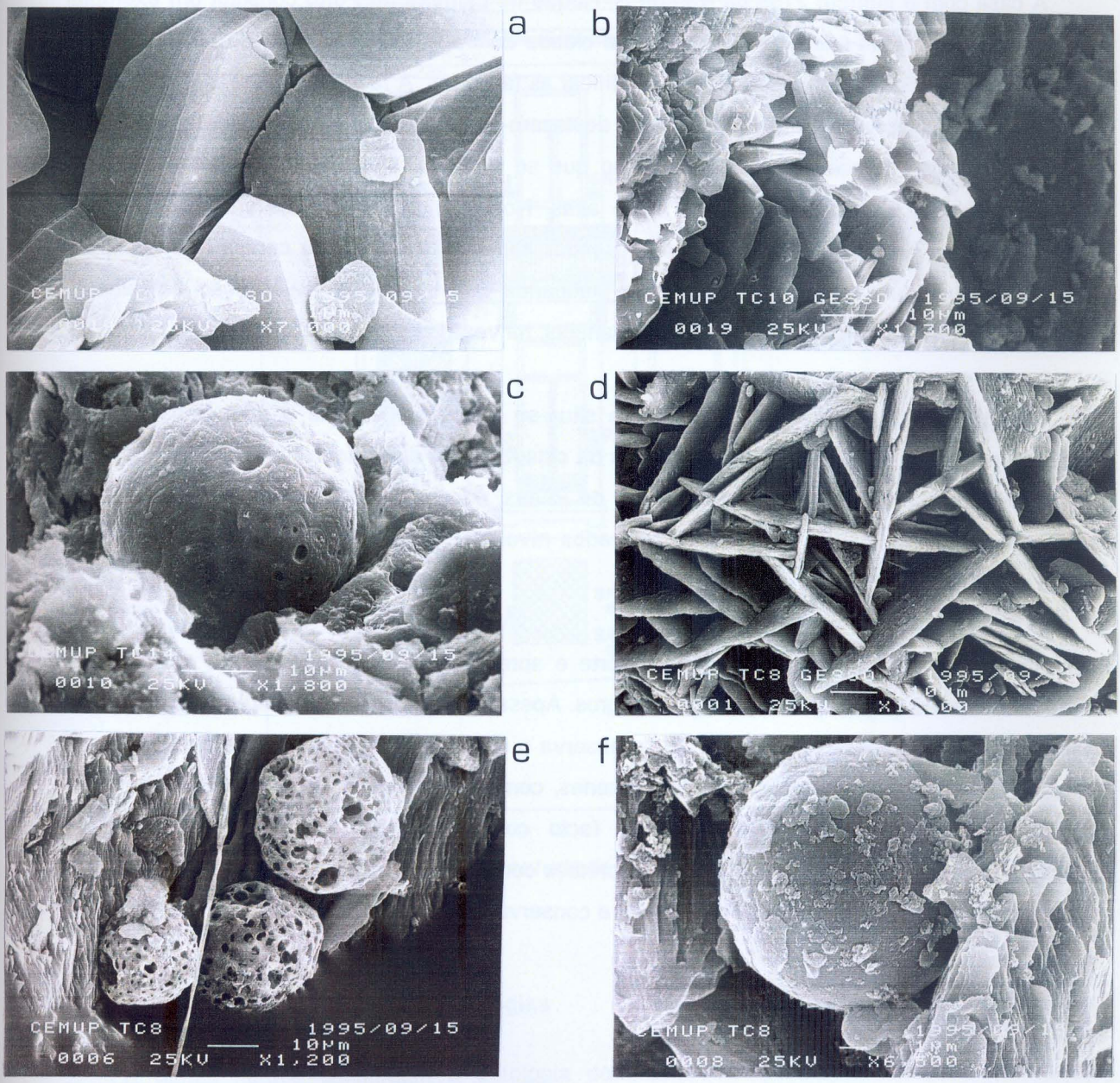

Fig. 3.60 - Aspectos obtidos por MEV-EDS em amostras da Torre dos Clérigos.

a) - TC13 - desagregação granular (interior) - cristais de gesso; b) - TC10 - desagregação granular (interior) - cristais de gesso; c) - TC14 - desagregação granular (exterior) - cinza volante porosa rica em C e S, envolvida por filme resultante da aplicação ou do produto hidrófugo ou do biocida; d) - TC8 - crosta negra - cristais de gesso em forma de rosa do deserto; e) - TC8 - crosta negra - cinzas volantes porosas ricas em C e S; f) - TC8 - crosta negra - cinza volante de superfície lisa rica em Si, Al e Fe.

3.5 - CASA NA RUA DE S. ROQUE DA LAMEIRA Nº 2155

3.5.1 - Introdução

A casa com o número 2155 na Rua de S. Roque da Lameira no Porto constitui um exemplar da arquitectura típica de finais do século XIX da cidade do Porto, fazendo parte de uma banda de edifícios, em que não é possível destruir ou modificar as fachadas. A fachada é estreita e constituída por rés-do-chão e dois andares. No rés-do-chão, destacam-se dois janelões e, à esquerda, a porta de entrada, muito alta e encimada por um janelão que se prolonga até ao nível superior das duas janelas do primeiro andar, também elas muito altas. No segundo andar, uma varanda central é ladeada por duas janelas iguais às do primeiro andar, terminando com uma cornija que apoia um pequeno beiral. A fachada termina com uma platibanda que impede a visualização do telhado. Trabalhos em ferro forjado foram aplicados nas janelas, na varanda e nos três janelões.

Construída em granito do Porto, a casa situa-se numa rua estreita e com trânsito muito intenso, constituindo uma das entradas orientais da cidade. Além disso, localiza-se a cerca de vinte metros de distância da antiga Fábrica Nacional de Pneus, encerrada há cerca de vinte anos e até então uma unidade industrial geradora de elevados níveis de poluição atmosférica, resultante da queima de pó de carvão.

A frontaria da casa está voltada para Norte e apresenta-se muito enegrecida, resultado do revestimento quase total da pedra por filmes negros. Apesar de raramente ser atingida pela radiação solar directa e do seu carácter sombrio, só se observa o crescimento de musgos na platibanda e a inexistência de plantas superiores, algas ou líquenes, comprovando os elevados níveis de poluição atmosférica existentes ainda presentemente, facto corroborado pelo aspecto enegrecido da generalidade dos edifícios da rua, incluindo os prédios construídos na década de sessenta e os que recentemente foram sujeitos a obras de limpeza e conservação.

3.5.2 - Amostragem

Recolheram-se sete amostras designadas por SR, seis de filmes negros formados sobre as pedras de granito do Porto na frontaria e uma de uma eflorescência formada sobre a escaiola utilizada na sala da frente do rés-do-chão.

As pedras utilizadas na construção parecem apresentar um grau de meteorização inferior ao dos outros edifícios estudados. A percentagem média de minerais de neoformação, calculada por

análise semi-quantitativa a partir dos difractogramas de amostra integral das amostras SR1, SR2, SR3 e SR4 é de 0,8 ± 0,4%, variando entre 0 e 1%. Em nenhuma das quatro amostras referidas foi identificada a caulinite ou a gibsite. A localização das amostras é apresentada na Fig. 3.61.

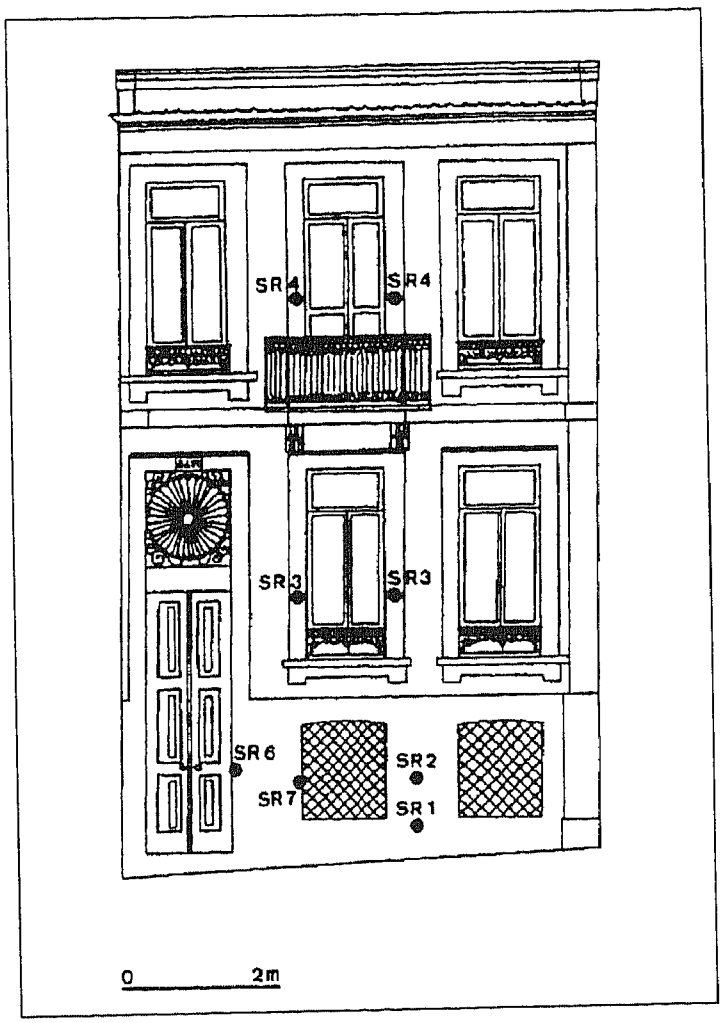

Fig. 3.61 - Localização das amostras recolhidas na fachada da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155.

3.5.3 - Descrição e localização das patologias

Os filmes negros constituem a patologia dominante na fachada do edifício, visível no levantamento cartográfico das patologias na frontaria, representado na Fig. 3.62. As superfícies estão sujeitas a molhagem durante os episódios de precipitação, mas não a escorrência, devido à existência da cornija e do beiral no topo do segundo andar. Apresentam cor negra ou castanha escura, geralmente são baços (Fig. 3.63), mas as amostras SR6 e SR7 apresentam brilho metálico. Recobrem e aderem fortemente ao substrato de granito, sendo o seu aspecto macroscópico semelhante ao dos filmes negros dos três monumentos referidos anteriormente.

As amostras SR2 e SR7 foram observadas à lupa binocular com o propósito de determinar a espessura média dos filmes negros. No Quadro 3.13 são apresentados os resultados das quinze medições efectuadas.

Quadro 3.13 - Espessuras dos filmes negros obtidas por observação à lupa binocular.

AMOSTRAS	VALORES MÉDIOS OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA (μm)	VALORES LIMITE OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA (μm)
SR2 (4 medições)	46	37 - 55
SR7 (11 medições)	130	37 - 385

A espessura média dos filmes negros varia entre os 46 e os 130 μm, podendo atingir 385 μm, valores semelhantes aos obtidos para os filmes negros do Hospital de Santo António (médias entre 80 e 210 μm, com máximo de 370 μm) e os da Igreja do Carmo (médias entre 58 e 125 μm, com máximo de 240 μm). A espessura máxima dos filmes negros não atinge os 400 μm em qualquer dos três edifícios estudados. Tal como sucedera com as amostras do Hospital de Santo António e da Igreja do Carmo, é nítido o contraste entre os substratos graníticos e os filmes negros, não existindo qualquer passagem gradual entre os filmes negros e e os substratos graníticos.

A desagregação granular desempenha um papel bastante mais reduzido do que no Hospital de Santo António. Limita-se às pedras em contacto com o passeio da rua, não ultrapassando em geral os 20 cm de altura (Fig. 3.62), traduzindo a fraca importância da ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo, provavelmente devido à boa qualidade da pedra utilizada na construção (granito são ou muito pouco meteorizado). A platibanda exibe a maior área afectada por desagregação granular (Fig. 3.62), dado ser a zona da fachada mais exposta aos agentes climáticos, sendo, além disso, constituída por pedras que, apresentando duas faces de evaporação, permitem ciclos mais rápidos de dissolução e cristalização dos sais.

As crostas negras têm pequena expressão na fachada da casa (Fig. 3.62). Localizam-se sob a cornija e o beiral do topo do segundo andar, em zonas protegidas da acção directa da chuva, mas humedecidas por percolação da água da chuva através da rede porosa do granito, a partir das juntas abertas onde há escorrência. Estas crostas negras correspondem ao primeiro tipo de localização das crostas negras do Hospital de Santo António, descrito no ponto 3.2.4.

Na fachada não se observou qualquer eflorescência. A amostra SR5 foi recolhida no interior do edifício, tendo-se formado sobre a escaiola de uma sala interior. A sua composição mineralógica é abordada no ponto seguinte.

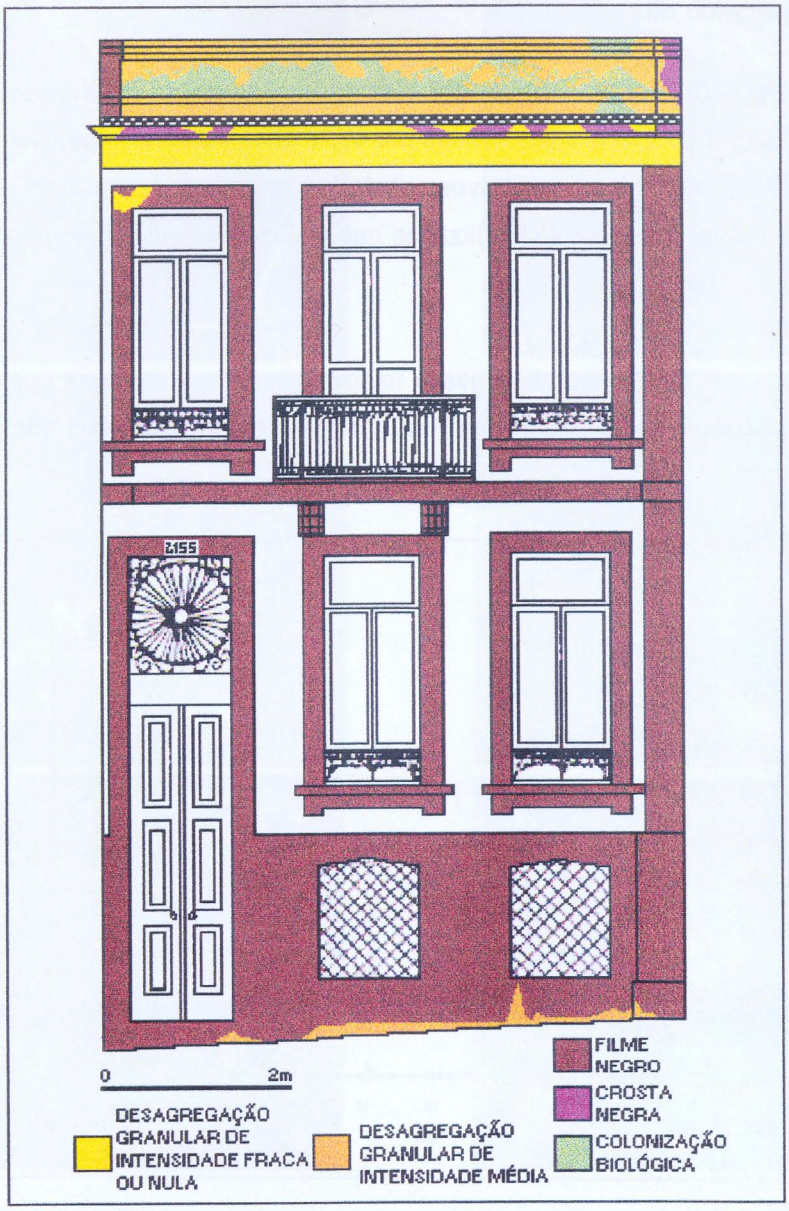

Fig. 3.62 - Cartografia das patologias existentes na fachada da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155.

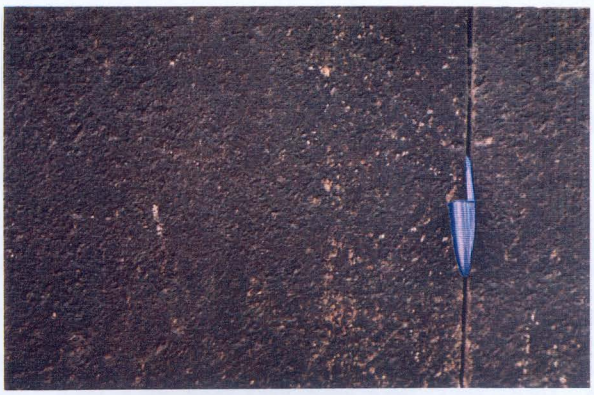

Fig. 3.63 - Casa na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 - aspecto macroscópico dos filmes negros.

3.5.4 - Estudo mineralógico das patologias

As amostras SR1, SR2, SR3, SR4 e SR5 foram analisadas por DRX-amostra integral. As amostras SR1, SR2, SR5 e SR7 foram observadas por MEV-EDS. Análises químicas das superfícies dos filmes negros SR6 e SR7 e dos respectivos substratos graníticos foram efectuadas por MEV-EDS nas mesmas condições experimentais utilizadas nas análises dos filmes negros do Hospital de Santo António.

No que concerne aos filmes negros, o gesso foi identificado em pequena quantidade apenas na amostra SR2 por DRX-amostra integral. Na Fig. 3.64 são apresentados os difractogramas dos filmes negros SR1 e SR2.

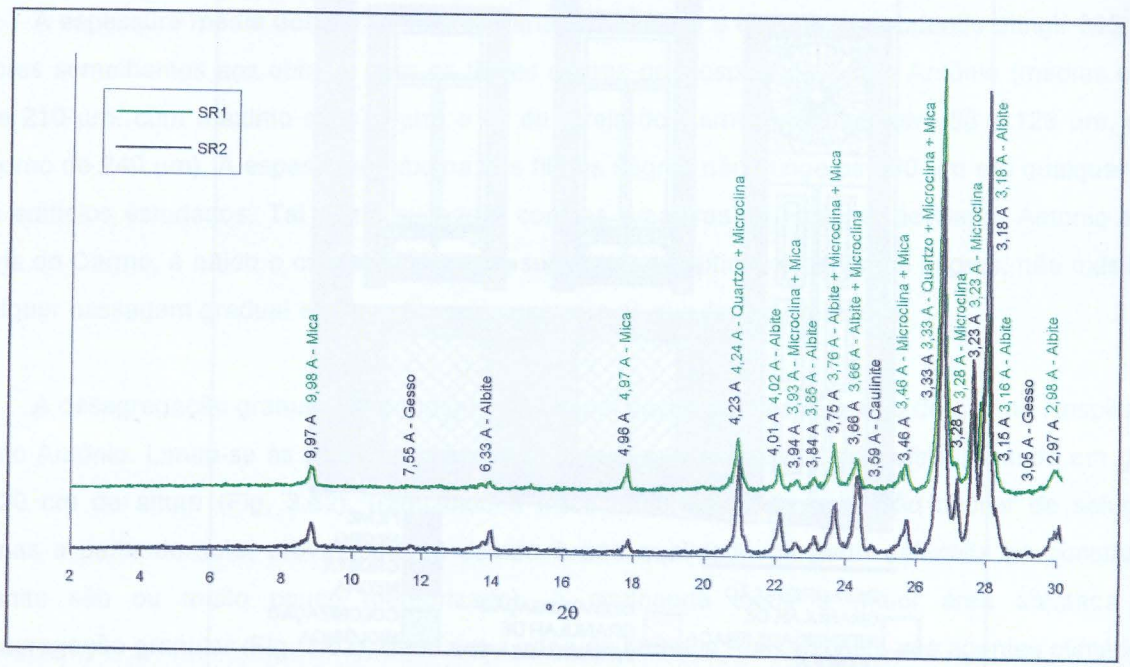

Fig. 3.64 - Casa situada na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 - difractogramas das amostras de filmes negros SR1 e SR2.

Quando observados por MEV-EDS, os filmes negros apresentam aspecto homogéneo e rugoso semelhante ao de uma argamassa projectada contra uma parede, recobrindo de forma contínua a superfície das pedras graníticas (Fig. 3.65 ab), características idênticas às dos filmes negros do Hospital de Santo António. Nas três amostras observadas por esta técnica foram identificados e analisados raros cristais de gesso, exibindo formas tabulares típicas (Fig. 3.65 cd) ou cristais com figuras de dissolução, traduzindo as condições de molhagem a que estão sujeitos os minerais de sais solúveis na génese dos filmes negros. Cinzas volantes de superfície lisa, ricas em Si, Al e Fe (Fig. 3.65 e) ou ricas em Fe, Si e Al (Fig. 3.65 f), foram observadas esporadicamente nas amostras SR2 e SR7. Os resultados das análises químicas efectuadas por MEV-EDS nas amostras SR6 e SR7 e respectivos substratos graníticos são apresentados no Quadro 3.14.

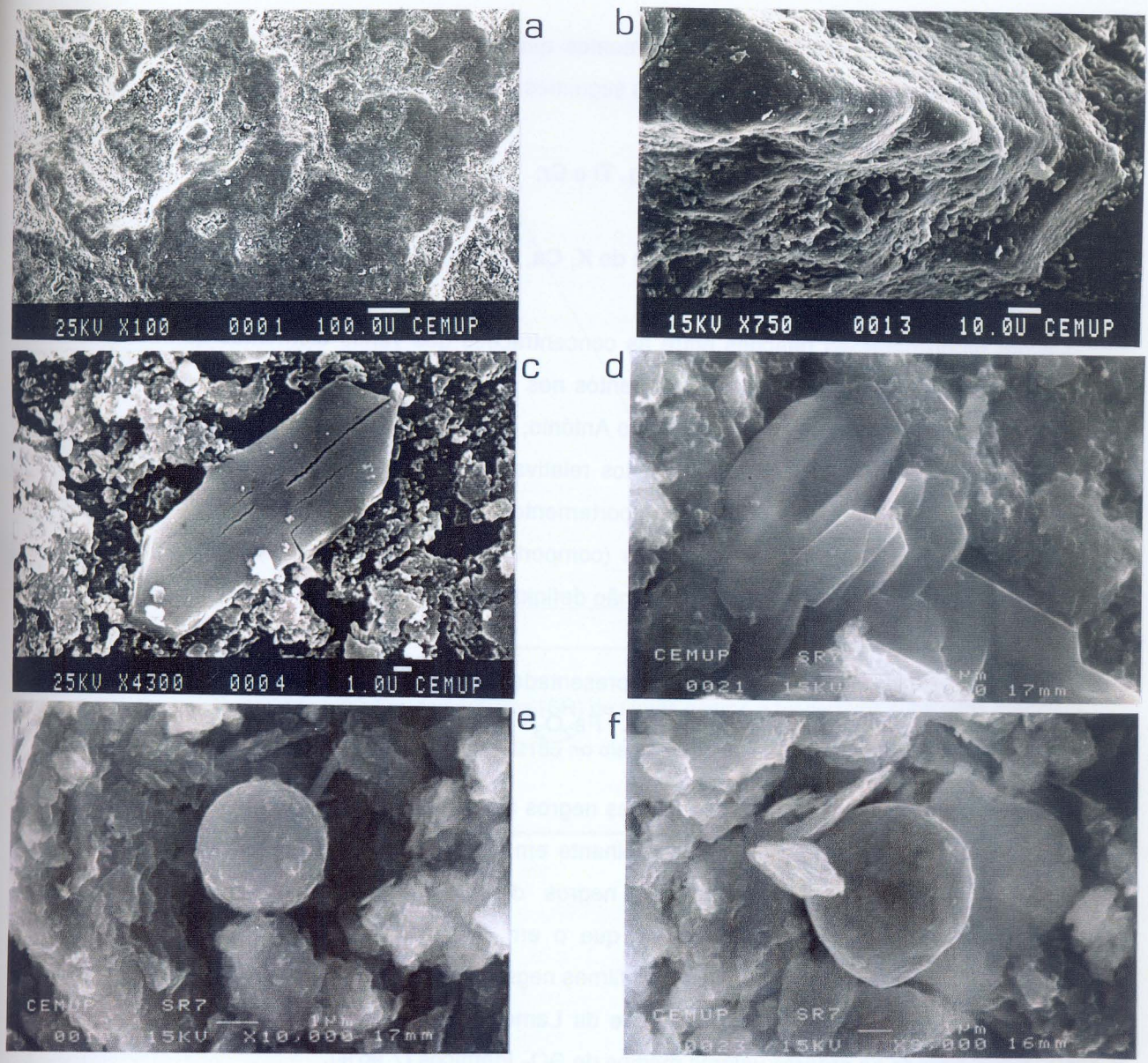

Fig. 3.65 - Principais aspectos observados por MEV-EDS em amostras de filmes negros da casa situada na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155.

a) SR1 - aspecto geral da superfície do filme negro; b) SR6 - aspecto geral da superfície do filme negro; c) SR1 - cristal tabular de gesso; d) SR7 -cristais tabulares de gesso com figuras de dissolução; e) SR7 - cinza volante de superfície lisa rica em Si, Al e Fe; f) SR7 - cinza volante de superfície lisa rica em Fe, Si e Al.

Quadro 3.14 - Resultados percentuais das análises químicas das superfícies de filmes negros (FN) e respectivos substratos graníticos (GS) da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155.

AMOSTRA	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	MnO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	SO3	Cr2O3	CoO	NiO	V2O3	Cl
ANÁLISES QUÍMICAS DE FILMES NEGROS (FN) E DE SUBSTRATOS GRANÍTICOS (GS) OBTIDAS POR MEV-EDS																
SR6 FN	45,91	2,37	23,37	8,15	2,40	0,02	1,61	4,51	3,66	2,13	5,26	0,12	0,00	0,00	0,00	0,49
SR6 GS	55,77	0,37	21,93	3,08	0,55	0,01	1,90	5,27	3,91	1,04	3,91	0,09	0,00	0,00	0,00	0,18
SR7 FN	42,94	1,53	23,21	9,66	1,91	0,00	1,98	2,95	3,64	1,95	7,91	0,14	0,85	0,00	0,00	1,33
SR7 FN	42,41	1,10	22,85	9,39	1,60	0,00	1,50	3,52	3,20	1,79	10,71	0,38	0,28	0,00	0,13	1,14
SR7 GS	62,39	0,29	21,56	3,11	0,29	0,00	0,68	4,43	2,52	2,59	1,39	0,02	0,00	0,40	0,19	0,15

No que diz respeito aos teores dos elementos químicos, os filmes negros apresentam, em relação aos respectivos substratos graníticos, as seguintes características:

- maiores concentrações em Fe, S, Cl, Mg, Ti e Cr;
- menores concentrações em Si e Na;
- comportamentos não definidos por parte do K, Ca, Al, Mn, P, Co, Ni e V.

De um modo geral, as relações entre as concentrações dos vários elementos químicos nos filmes negros e as concentrações desses elementos nos substratos graníticos mantêm-se idênticas às verificadas nas amostras do Hospital de Santo António, com excepção do Ca, Na, K, P e Cr. O Ca e o P apresentam comportamentos não definidos relativamente aos substratos graníticos (maiores concentrações no hospital), o K exibe um comportamento não definido (menores concentrações no hospital), o Na mostra menores concentrações (comportamento não definido no hospital) e o Cr revela maiores concentrações (comportamento não definido no hospital).

Os valores de SiO_2, Fe_2O_3, SO_3 e CaO apresentados no Quadro 3.15 foram recalculados para 100% e projectados no diagrama triangular SiO_2 - Fe_2O_3 - SO_3+CaO (Fig. 3.66).

O diagrama triangular mostra que os filmes negros apresentam, relativamente aos respectivos substratos graníticos, um enriquecimento semelhante em Fe_2O_3 (5,98%) e em SO_3+CaO (5,72%), contrariamente ao que sucede nos filmes negros do Hospital de Santo António onde o enriquecimento em Fe_2O_3 é muito maior do que o em SO_3+CaO. Atendendo às percentagens médias em Fe_2O_3 (16,26%) e SO_3 (7,79%) dos filmes negros do Hospital de Santo António, os filmes negros da casa localizada na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 são mais pobres em Fe_2O_3 (9,07%), apresentando no entanto valores médios de SO_3 idênticos (7,96%).

A amostra SR5 constitui uma eflorescência de tipo "fluffy", de cor branca, formada sobre a escaiola, utilizada na sala da frente do rés-do-chão da casa. A DRX-amostra integral (Fig. 3.67) mostrou que a eflorescência é constituída por mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). O gesso e a thenardite foram igualmente detectados, mas em quantidades bastante menores.

A formação da eflorescência SR5 deve-se a uma fuga de água localizada na casa contígua. A água ao percolar através dos rebocos (incluindo a escaiola) dissolve os álcalis (em particular o sódio) e o gesso empregue no fabrico da escaiola. Durante os períodos de tempo em que a sala é fortemente aquecida, há um aumento significativo da evaporação, originando fortes sobressaturações em sulfato de sódio, que conduzem à cristalização abundante de cristais de mirabilite em forma de pêlo, com destruição da película superficial da escaiola.

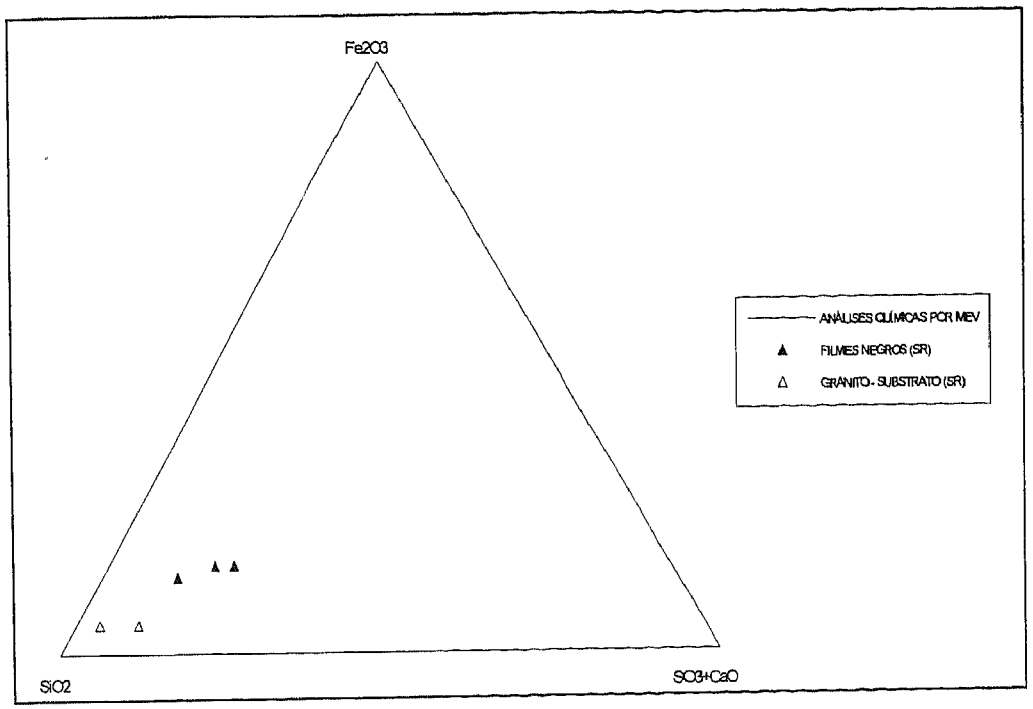

Fig. 3.66 - Projecção das composições de amostras (SR) de filmes negros e respectivos substratos graníticos da casa da Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 no diagrama triangular SiO_2 - Fe_2O_3 - SO_3+CaO.

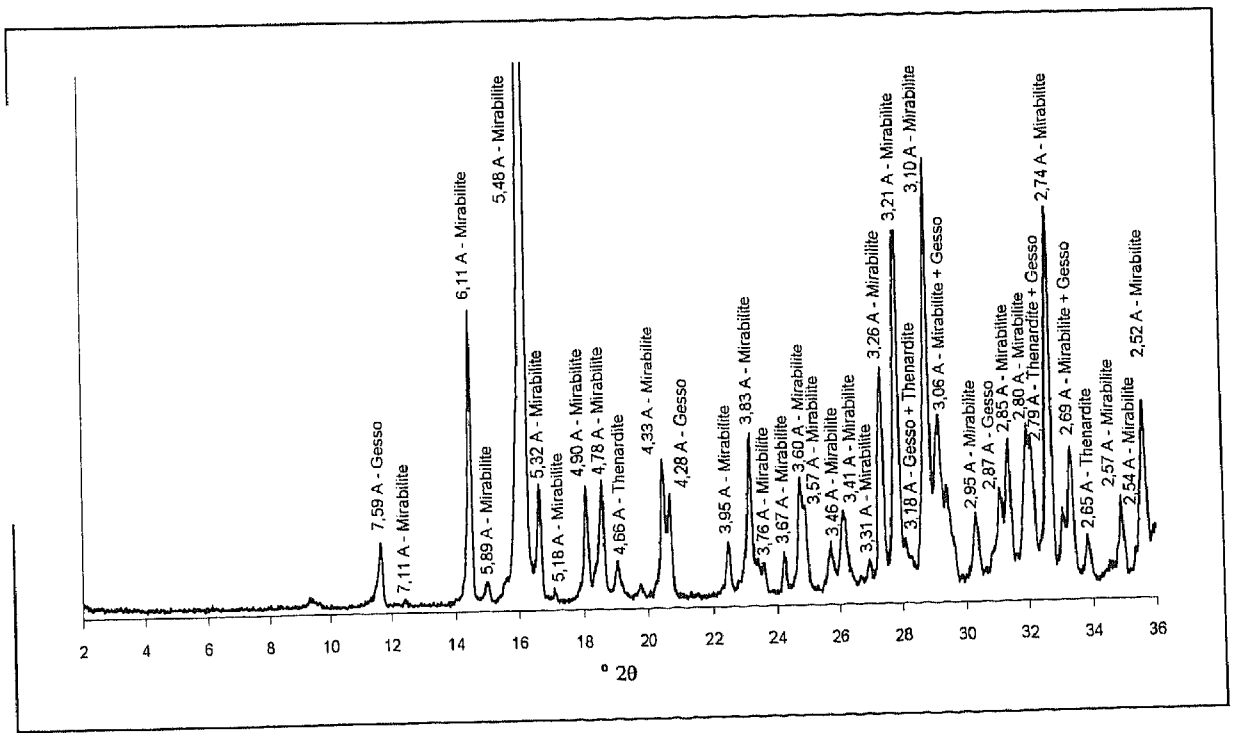

Fig. 3.67 - Casa na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155 - difractograma da eflorescência SR5.

3.6 - CONCLUSÕES

Os estudos realizados no Hospital de Santo António, na Igreja do Carmo, na Torre dos Clérigos e na casa situada na Rua de S. Roque da Lameira Nº. 2155, todos construídos em granito do Porto, permitiram retirar as conclusões a seguir referidas.

As pedras utilizadas na construção dos edifícios estudados apresentavam meteorização herdada das pedreiras, facto confirmado pela presença de gibsite e caulinite, minerais secundários indicadores de um grau elevado de evolução mineralógica.

Os tipos de patologias exibidos nos edifícios e monumentos graníticos do Porto não diferem de um modo geral dos que se podem encontrar em monumentos edificados com calcários, mármores ou arenitos. Excluindo as dissoluções associadas a zonas de escorrência em monumentos de rochas carbonatadas, todas as restantes patologias podem ser observadas nos monumentos e edifícios graníticos, designadamente a desagregação granular, as placas, as plaquetas, as crostas negras, os filmes negros e as eflorescências, constituindo a desagregação granular e os filmes negros as patologias dominantes.

A desagregação granular aparece associada sobretudo às seguintes três zonas:

- a zonas húmidas não lixiviadas, localizadas nas áreas mais baixas do rés-do-chão das fachadas dos edifícios, submetidas à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo;
- a zonas expostas do topo das fachadas, principalmente as orientadas para os ventos chuvosos de Sul e Sudoeste;
- a zonas adjacentes a juntas onde foram utilizadas argamassas de cimento Portland.

A desagregação granular está sistematicamente ligada à presença de sais muito solúveis como a halite e a soda niter. Estes sais precipitam por evaporação das soluções salinas nos poros mais finos, em particular nas interligações e nos estreitamentos da rede porosa, sob fortes concentrações das soluções naturais, desenvolvendo pressões de cristalização muito fortes que conduzem ao desengaste dos grãos. A diferença de solubilidade dos sais determina, neste caso, a posição de cristalização no seio da rede porosa à escala microscópica; os sais mais solúveis como a halite e a soda niter, ainda que menos abundantes que o gesso, cristalizam na pedra nos pontos de contacto entre os grãos, onde provocam fortes deteriorações, enquanto que o gesso, muito menos solúvel, precipita em fases anteriores de evaporação em poros de maiores dimensões, não introduzindo tensões significativas nas paredes da rede porosa. Por este motivo, a quantidade de gesso presente nas amostras não é proporcional à intensidade da desagregação granular.

As placas não constituem uma patologia dominante, aparecendo associadas sobretudo a zonas com as seguintes características:

- zonas húmidas, não lixiviadas, localizadas nas áreas mais baixas do rés-do-chão das fachadas, submetidas à acção da ascensão capilar de soluções salinas;
- zonas húmidas, não lixiviadas, localizadas acima de elementos arquitectónicos horizontais.

A formação de placas é atribuída à cristalização de gesso no interior das pedras num plano paralelo à superfície exterior das mesmas. A intensidade de evaporação deverá ser bastante forte, assim como o fornecimento capilar das soluções salinas, pelo que a posição de equilíbrio entre os fluxos de evaporação e alimentação deverá ser atingida a pequena profundidade relativamente à superfície da pedra, razão por que a grande maioria das placas não ultrapassa os 3 a 5 mm de espessura. Nas zonas de ascensão capilar, as placas concentram-se abaixo da zona de desagregação granular mais intensa. Este facto deve-se à diferença de solubilidades dos minerais de sais solúveis que precipitam nas zonas de cada uma das duas patologias a partir das soluções salinas. Durante a ascensão das soluções por capilaridade, o gesso, mineral pouco solúvel, precipita primeiro, concentrando-se nas áreas mais baixas das fachadas, onde se formam as placas, abaixo das zonas onde precipitam minerais muito mais solúveis como a halite e a soda niter que provocam o desengaste dos grãos e a desagregação granular das pedras. A desagregação granular observada sob a forma de material pulverulento na base das placas deverá ser ampliada pela acção da cristalização da halite, presente em algumas amostras de material pulverulento.

As amostras de desagregação granular e de placas não evidenciam uma evolução do estado de meteorização química dos minerais relativamente às amostras consideradas como representativas do estado de meteorização herdado da pedreira. A exposição das pedras dos edifícios e monumentos parece conduzir, isso sim, a uma deterioração física do granito do Porto com a consequente formação de uma rede porosa densa e do tipo fissural.

As plaquetas são uma patologia de transição entre a desagregação granular e as placas, formando-se nas zonas húmidas, não lixiviadas, mais baixas das fachadas, sujeitas à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo. Não se localizam abaixo das pedras com placas, podendo formar-se quer ao lado de pedras afectadas por placas ou desagregação granular de intensidade média a forte, quer acima destas, surgindo com um carácter muito pontual.

Relativamente à génese das placas e da desagregação granular, as plaquetas devem estar relacionadas com um processo de formação intermédio. Antes de se atingir a superfície de equilíbrio

entre os fluxos de alimentação de solução e o de evaporação, a retirada das soluções em direcção ao interior da pedra, conduz à precipitação de uma quantidade de gesso que deverá ser maior do que a da fase correspondente de formação das placas. A quantidade de gesso deverá ser tal, que contrariamente ao que se passa nas placas, não só colmatará a rede porosa da rocha, mas também produzirá tensões no interior da rede, obrigando ao empolamento e queda das plaquetas formadas nos pontos de maior precipitação de gesso.

As crostas negras não constituem uma das patologias dominantes nos monumentos e edifícios graníticos do Porto. A maior parte forma-se nas seguintes áreas:

- sob zonas ou pormenores arquitectónicos salientes relativamente aos planos das fachadas, como as cornijas, consolas e os peitoris das janelas;
- em zonas recuadas relativamente aos planos das fachadas, como nichos, arcos que rodeiam janelas e portas e os espaços entre os pseudo-balaústres existentes nas falsas balaustradas.

Menor número de crostas negras forma-se em zonas húmidas, não abrigadas da chuva, mas não submetidas a escorrência, em pedras das zonas mais baixas do rés-do-chão sujeitas à humidade resultante da ascensão capilar proveniente do solo e envolvidas por juntas em que foram aplicadas quantidades significativas de argamassas de cimento Portland.

As crostas negras formam-se em áreas de evaporação que permanecem húmidas ou molhadas durante períodos consideráveis de tempo, apesar de não estarem sujeitas à acção directa da chuva, devido à percolação por capilaridade das soluções a partir dos pontos de penetração das águas das chuvas ou de escorrência na rede porosa das pedras. Exemplo típico do trajecto das soluções por capilaridade é dado pelas crostas negras formadas sob as cornijas, com localização simétrica e a alguns centímetros de distância das juntas onde circulam as águas de escorrência.

As crostas negras são essencialmente constituídas por gesso, cinzas volantes, poeiras e sujidades. A razão entre as concentrações de sulfato e cálcio das amostras de crostas negras é superior à razão estequeométrica do gesso. O excesso de enxofre traduz principalmente a influência do elevado número de cinzas volantes esféricas, porosas, de natureza carbonosa e ricas em enxofre presentes nas crostas negras.

A origem do cálcio, necessário à formação do gesso das crostas negras, é antropogénica. O granito do Porto, muito pobre em cálcio e as argamassas das juntas não parecem constituir as principais fontes deste elemento químico nas crostas negras.

Os filmes negros são uma das patologias dominantes, constituindo, a par da desagregação granular, uma das duas patologias com maior expressão nos edifícios e monumentos do Porto, aparecendo associados às três seguintes zonas:

- zonas expostas, mas não sujeitas nem à acção directa dos ventos chuvosos de Sul e Sudoeste nem à escorrência;
- zonas expostas directamente à chuva, mas não submetidas a escorrência forte;
- zonas mais baixas das fachadas, submetidas ao salpico da chuva a partir do solo.

Os filmes negros têm espessuras médias compreendidas entre os 50 e os 210 μm, variando aproximadamente entre os 40 e 370 μm. É nítido o contraste entre os substratos graníticos e os filmes negros que os recobrem, não existindo qualquer passagem gradual entre si. Dada a sua pequena espessura, os filmes negros acompanham a superfície irregular do substrato granítico, penetrando por vezes ao longo das fracturas mais abertas.

Os filmes negros recobrem de forma contínua a superfície das pedras graníticas, sendo constituídos por uma enorme quantidade de partículas de reduzida dimensão (raramente ultrapassando os 10 a 20 μm) agregadas por uma matriz de material homogéneo de natureza provavelmente amorfa. Estas partículas caracterizam-se por uma grande complexidade mineralógica e morfológica, destacando-se cristais xenomórficos de quartzo, feldspatos e micas, resultantes da deposição de poeiras do solo e das ruas; partículas ricas em Fe, xenomórficas, de aspecto não cristalino, depositadas e coladas à matriz de material homogéneo de natureza provavelmente amorfa; cinzas volantes, esféricas, de superfície lisa, e composição química diversa; cinzas volantes, esféricas, porosas, de natureza carbonosa e raros cristais de gesso.

Os filmes negros apresentam, relativamente aos respectivos substratos graníticos, um enriquecimento muito maior em ferro do que em enxofre e cálcio e menores teores em sílica. Distinguem-se das crostas negras por quantitativos mais elevados em ferro, enquanto que estas denotam forte enriquecimento em enxofre e cálcio. A média de SO_3 nas crostas negras (29,14%) é 3,73 vezes maior do que a média de SO_3 nos filmes negros (7,81%), confirmando assim o papel muito secundário desempenhado pelo gesso nos filmes negros e a sua importância nas crostas negras.

A origem dos filmes negros e dos elevados teores de ferro é essencialmente antropogénica. A biotite do granito do Porto não parece ser a principal fonte do ferro existente nos filmes negros.

As eflorescências ocorrem com carácter muito pontual, formando-se nas seguintes zonas:

- zonas inferiores de paredes exteriores de salas aquecidas do rés-do-chão submetidas à ascensão capilar de soluções salinas provenientes do solo;
- zonas inferiores das fachadas, sujeitas a ascensão capilar de soluções provenientes do solo, sobre juntas preenchidas com argamassas de cimento Portland ou sobre as pedras graníticas no contacto com as referidas argamassas.

Em salas interiores e aquecidas do Hospital de Santo António, as eflorescências são constituídas por sulfatos pouco ou moderadamente solúveis como o gesso, a thenardite e a glauberite e por nitratos e cloretos muito solúveis, como por exemplo a soda niter e a halite, contrariando o modelo preconizado por Arnold (1984) e Arnold e Zehnder (1987, 1988, 1989) do zonamento em altura dos minerais de sais solúveis de acordo com a sua solubilidade. Este facto poderá dever-se quer a episódios distintos de ascensão capilar de soluções salinas com composições diferentes quer a oscilações da altura da franja capilar durante o mesmo episódio de ascensão. Além disso, a glauberite aparece associada ao gesso e à thenardite, contrariando os resultados obtidos pelos modelos de Hammecker (1993), Steiger (1996) e Steiger e Zeunert (1996), corroborando a hipótese de as eflorescências resultarem de cristalizações de sais solúveis a partir de sucessivas soluções salinas de composições muito diversas, uma vez que, para além dos três minerais referidos, aparecem igualmente associadas a halite e a soda niter, as quais deverão introduzir modificações nas condições de cristalização do gesso, thenardite e glauberite.

Os resultados dos extractos solúveis das amostras do Hospital de Santo António estão de acordo com os sais identificados nas várias patologias. De facto, o gesso é o principal mineral de sais solúveis presente nas crostas negras, placas e material pulverulento, enquanto que o gesso, a halite e a soda niter são os principais minerais de sais solúveis presentes nas amostras de desagregação granular.

Os estudos de caracterização mineralógica e química das argamassas de cal e de cimento Portland, utilizadas no Hospital de Santo António, possibilitaram a obtenção das conclusões seguidamente referidas.

As argamassas antigas de cal são constituídas por um ligante de calcite, sendo os agregados compostos por arenas de granito do Porto, formadas por grãos de quartzo, microclina, plagioclase sódica, micas, caulinite e gibsite. O gesso foi igualmente identificado em quase todas as amostras.

As argamassas de cimento Portland são constituídas por um ligante de calcite e silicatos de cálcio. Os inertes são constituídos por quartzo, microclina, plagioclase sódica, micas e menor quantidade de caulinite do que nas argamassas antigas. A etringite aparece sob a forma de cristais colunares ou de hábito acicular em algumas das amostras.

As argamassas antigas de cal revelam um carácter mais poroso e pulverulento relativamente às argamassas de cimento Portland, menos porosas e mais compactas do que as anteriores.

A principal acção das argamassas de cimento Portland na deterioração do granito do Porto parece estar relacionada com a formação de sais alcalinos solúveis responsáveis, em grande parte, pelo aumento da intensidade da desagregação granular das pedras graníticas nas zonas de contacto com este tipo de argamassas. A formação destes sais alcalinos resulta da interacção entre as soluções salinas, que ascendem por capilaridade a partir do solo, e as argamassas de cimento Portland. As soluções salinas fornecem os iões SO_4^{2-} e NO_3^- que reagem com os iões Na^+ e K^+ fornecidos pelas argamassas, formando a thenardite, glauberite, singenite e soda niter após a evaporação da solução. As argamassas podem também fornecer parte do cálcio necessário à formação do gesso, por dissolução da calcite pelas águas da chuva ácidas, não constituindo, todavia, a principal fonte deste elemento, contribuindo apenas para um aumento do teor de gesso nas zonas periféricas das pedras em contacto com as argamassas, onde a deterioração é mais intensa.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DO MEIO POROSO DO GRANITO DO PORTO

4.1 - INTRODUÇÃO

As características do meio poroso das rochas são a principal condicionante da velocidade, quantidade e distância percorrida pelas soluções salinas por transferência capilar no interior das pedras dos monumentos, definindo, assim, os locais de evaporação das soluções e, consequentemente, de cristalização dos sais solúveis presentes nas soluções salinas, principal causa das diversas patologias da pedra exibidas nos monumentos e edifícios.

São as características do meio poroso (geometria e dimensão dos poros e grau de interligação da rede porosa) que possibilitam que as transferências capilares assegurem um fluxo excedentário relativamente à evaporação, permitindo a cristalização de sais à superfície das pedras; ou pelo contrário condicionem um fluxo deficitário, conduzindo à cristalização de sais no interior das pedras (Rossi-Manaresi e Tucci, 1991; Freitas, 1992; Jeannette e Hammecker, 1992, 1993; Hammecker, 1993, Fitzner et al., 1996a).

Os primeiros estudos das características do meio poroso incidiram sobre calcários e arenitos, entre os quais se podem enumerar os efectuados por Castro (1974, 1981), Accardo et al. (1978), Dullien (1979), Órdaz e Esbert (1985), Esbert et al. (1989), LNEC (1990a), Rodriguez-Rey et al. (1990), Mertz (1991), Atzeni et al. (1991), Hammecker et al. (1992), Meng (1992, 1993), Hammecker (1993), Hammecker et al. (1993), Ordóñez et al. (1995) e Fitzner et al. (1996a) e sobre mármores (Accardo et al., 1978; Castro, 1988, entre outros). Bromblet et al. (1996) estudaram as características do meio poroso de kersantites empregues em monumentos da Bretanha.

Exceptuando o trabalho precursor de Castro (1979a), só mais recentemente foram estudadas as características do meio poroso dos granitos, designadamente por Castro et al. (1988), Kobranova (1989), Casal Porto (1989), LNEC (1990c, 1991a, 1991b), Alves et al. (1993), Vicente et al. (1993), Pinto (1993), Delgado Rodrigues (1993a, 1993c), Jeannette e Hammecker (1993), Begonha et al. (1994), Alves e Sequeira Braga (1994, 1995), Pinto et al. (1994), Pérez-Ortiz et al. (1994), Fort et al. (1995), Sousa (1996), Alves et al. (1996), Vicente (1996), Sequeira Braga et al. (1996), Delgado Rodrigues et al. (1996) e Rosa (1996).

No presente capítulo, é estudado o meio poroso do granito do Porto em amostras com diferentes graus de meteorização, uma vez que as pedras utilizadas, aquando da construção do Hospital de Santo António, apresentavam diversos graus de meteorização herdados da pedreira, conforme foi comprovado no Capítulo 2, pela análise dos resultados das propriedades físicas e, no Capítulo 3, pelas análises e composições mineralógicas e químicas.

No estudo da porosidade, recorreu-se à microscopia óptica em lâminas polidas de amostras previamente impregnadas com resinas coloridas, à determinação laboratorial da porosidade livre às 48 horas e da porosidade total e, à porometria através do recurso a um porosímetro de mercúrio. Com o intuito de caracterizar a cinética da transferência das soluções no meio poroso, realizaram-se ensaios de absorção de água por capilaridade, de evaporação sob condições controladas de temperatura e humidade relativa e de permeabilidade ao azoto sob várias condições de pressão de fluido e de confinamento.

4.2 - AMOSTRAGEM

Os ensaios de determinação das porosidades livre às 48 horas (N_{48}) e total (N_T), de absorção de água por capilaridade, de evaporação e de permeabilidade ao azoto foram realizados respectivamente em cento e sessenta e sete, sessenta, cento e nove, dezasseis e vinte e três provetes cilíndricos de granito do Porto com diferentes graus de meteorização. A proveniência, referência e dimensão dos provetes são referidas no ponto 2.2 do Capítulo 2.

Fragmentos paralelepipédicos das amostras P4.3 e P4.9 de granito não meteorizado do Porto, obtidas na Pedreira da Trindade e, das amostras P1, P4.1, P4.5 e P4.6 de granito meteorizado do Porto, obtidas no Hospital de Santo António e na Pedreira da Trindade, foram impregnados com resinas coloridas a partir dos quais se fabricaram vinte e seis lâminas polidas impregnadas com resina vermelha e dezoito lâminas polidas impregnadas com resinas vermelha e azul.

Determinaram-se num porosímetro de mercúrio as porometrias de doze amostras: dois fragmentos das amostras P4.3 e P4.9 de granito do Porto não meteorizado, oito fragmentos das amostras P1, P4.1, P4.5 e P5.37 de granito do Porto meteorizado, um fragmento da placa P5.20, recolhida no Hospital de Santo António e ainda um fragmento da argamassa recente de cimento Portland P5.103 utilizada no hospital.

4.3 - POROSIDADE

Lâminas polidas impregnadas com resina vermelha ou resinas vermelha e azul foram observadas no microscópio óptico e por MEV-EDS, com o objectivo de estudar as características geométricas da rede porosa de amostras não meteorizadas e meteorizadas (rocha meteorizada compacta) de granito do Porto.

A impregnação de fragmentos paralelepipédicos apenas com resina vermelha é realizada, após uma fase inicial sob um vazio de 2×10^{-2} atmosferas, sob uma pressão de 30 bares e sob um

regime monofásico, permitindo, consequentemente, uma saturação total da porosidade pela resina vermelha (porosidade total).

A impregnação com as resinas vermelha e azul é realizada em duas fases consecutivas sob pressão atmosférica. Na primeira fase, a impregnação da resina vermelha é executada por embebição capilar em regime bifásico araldite-ar. Nesta fase, a porosidade livremente interconectada por capilaridade é invadida pela resina vermelha (porosidade livre). Uma parte do meio poroso permanece ocupada por ar (fluido não molhante) retido durante a migração da resina vermelha (porosidade retida). Na segunda fase, uma ou duas das superfícies dos fragmentos paralelepipédicos de rocha são regularizadas e polidas, sendo posteriormente pintadas com resina azul que vai ocupar o espaço poroso não preenchido na primeira fase com resina vermelha. A partir de cada superfície polida executam-se lâminas polidas em que as resinas vermelha e azul representam respectivamente as porosidades livre e retida.

A observação de lâminas polidas de granito do Porto não meteorizado, impregnadas com resina vermelha, revela que a porosidade total é muito baixa. A rede porosa é constituída por uma microporosidade associada à alteração tardi-a pós-magmática da plagioclase (sobretudo moscovitização - Fig. 4.1a), com preenchimento de resina vermelha ao longo dos planos de clivagem e de macla e, por uma microfracturação de geometria essencialmente rectilínea intra (Fig. 4.1b), intergranular e raramente transgranular, igualmente preenchida com resina vermelha. Nas lâminas polidas de granito não meteorizado, impregnadas com resinas vermelha e azul, não se observa o preenchimento com resina azul, associada à porosidade retida, nem nos macroporos, presentes em número muito reduzido, nem nas microfracturas mais espessas. A espessura das microfracturas é muito pequena, confirmando as observações de Walsh (1966) de que as microfracturas observadas nos granitos não meteorizados são muito estreitas, estimando que a razão entre o seu comprimento e a sua espessura pode atingir valores da ordem de 10^3. Conclui-se assim que, no granito do Porto não meteorizado, a porosidade livre é francamente dominante, representando praticamente a totalidade do meio poroso.

A observação de lâminas polidas de granito meteorizado do Porto, impregnadas com resina vermelha, mostram que a porosidade total é baixa, mas mais elevada que no granito não meteorizado. O meio poroso é constituído por um sistema de microfracturas dominante e por uma rede microporosa. O sistema de microfracturas, mais denso e melhor interligado, é formado por microfracturas intra, inter e transgranulares (Fig. 4.1c), mais espessas, mais ramificadas e menos rectilíneas que no granito não meteorizado, afectando sobretudo os cristais de quartzo (Fig. 4.1c,d) e, em menor grau, os de feldspatos e micas. A rede microporosa é mais densa (Fig. 4.1c,e), estando associada principalmente à presença de caulinite e também de gibsite, minerais de neoformação resultantes sobretudo da meteorização da plagioclase e igualmente da biotite e moscovite.

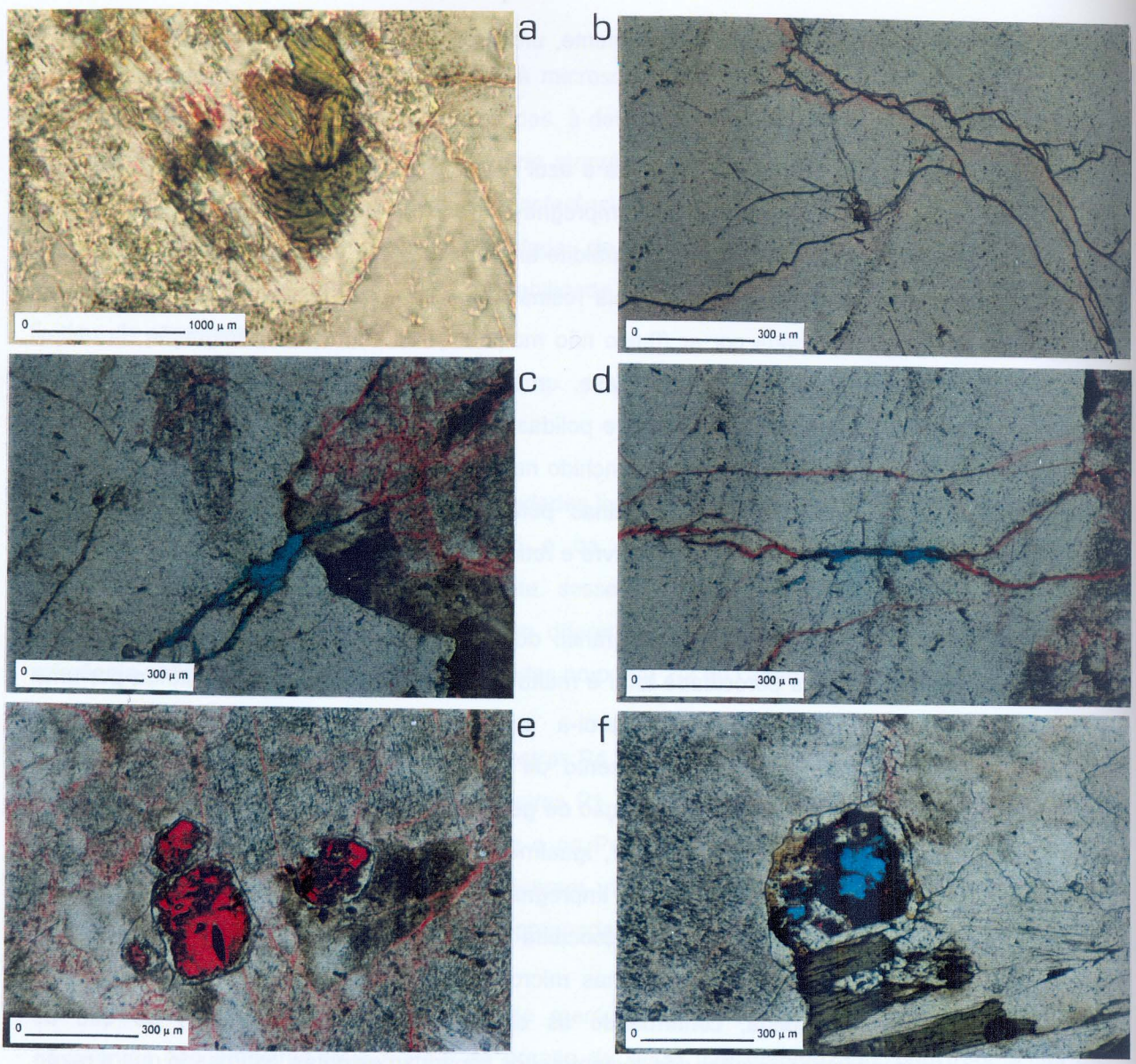

Fig. 4.1 - Aspectos microscópicos do meio poroso do granito do Porto.

Granito não meteorizado - lâminas impregnadas com resina vermelha: a) microporosidade associada à moscovitização da plagioclase; b) microfracturas intragranulares no quartzo. Granito meteorizado - lâminas impregnadas com resinas vermelha e azul: c) rede microporosa densa na plagioclase e microfracturas espessas transgranulares; d) microfracturas espessas no quartzo; e) macroporos formados no núcleo de cristais de apatite muito meteorizados e microporosidade densa na plagioclase; f) macroporo formado no núcleo de um cristal de apatite muito meteorizado. Todas as imagens foram obtidas em nicois paralelos.

Macroporos, praticamente inexistentes no granito do Porto não meteorizado, são observados em maior número nas lâminas de granito meteorizado. Nas lâminas polidas de granito meteorizado, impregnadas com resinas vermelha e azul, alguns macroporos com diâmetros compreendidos entre os 25 e os 160 µm apresentam-se preenchidos com resina vermelha (Fig. 4.1e) ou com resinas vermelha e azul (Fig. 4.1f), estando localizados no núcleo de cristais muito meteorizados de apatite (Fig. 4.1e,f) ou, nalguns casos, associados a cristais meteorizados de plagioclase. Algumas

microfracturas mais espessas apresentam-se preenchidas com resinas vermelha e azul (Fig.4.1d). Verifica-se portanto que, no granito do Porto meteorizado (rocha meteorizada compacta), a porosidade livre é largamente dominante, relativamente à porosidade retida e que a rede porosa é bem interligada.

As características descritas do meio poroso do granito do Porto vão de encontro às observações microscópicas efectuadas em granitos por Alves et al. (1993), Delgado Rodrigues (1993a, 1993c), Jeannette e Hammecker (1993), Begonha et al (1994), Pérez-Ortiz et al. (1994), Alves e Sequeira Braga (1994, 1995), Begonha e Sequeira Braga (1994) e Alves et al. (1996).

Mediram-se as porosidades total (N_T) e livre às 48 horas (N_{48}) em sessenta provetes cilíndricos de granito do Porto, dezoito de granito não meteorizado e quarenta e dois de granito com diferentes graus de meteorização, de acordo com os procedimentos especificados no ponto relativo às metodologias adoptadas. Nestes sessenta provetes calculou-se o coeficiente de Hirschwald (S_{48}) através da expressão seguinte:

$$S_{48}\ (\%) = N_{48} \times 100 / N_T \qquad (4.1)$$

A porosidade livre às 48 horas foi ainda determinada em mais cento e sete provetes cilíndricos de granito do Porto (sete de granito não meteorizado) e os restantes cem de granito meteorizado com diferentes graus de meteorização. No Quadro 4.1 são apresentados as médias, desvios padrão e os intervalos de variação de N_T, N_{48} e S_{48} para os dezoito provetes de granito não meteorizado e para os quarenta e dois provetes de granito meteorizado. Nos restantes cento e sete provetes, em que apenas se determinou N_{48}, apresentam-se as médias, desvios padrão e intervalos de variação correspondentes. As porosidades total e às 48 horas são muito baixas no granito não meteorizado (N_T < 1,15% e N_{48} < 1,00%), aumentando significativamente com o grau de meteorização. A porosidade livre às 48 horas atinge valores próximos de 11% nas amostras mais meteorizadas de rocha meteorizada compacta.

Os valores do coeficiente de Hirschwald são muito elevados quer no granito não meteorizado (85,4%) quer no granito meteorizado (87,4%), não variando praticamente com o valor de N_{48}, conforme se pode verificar na Fig. 4.2. A recta que melhor se ajusta aos valores de N_{48} e S_{48} é quase paralela ao eixo das abcissas (N_{48}). Verifica-se assim que, para iguais incrementos relativos de N_T, há iguais incrementos relativos de N_{48}. O valor médio de S_{48} nos sessenta provetes é de 86,8% ± 5,8%. Este elevado valor do coeficiente de Hirschwald comprova que a maior parte do meio poroso está bem interconectado, sendo em grande parte acessível à água sob pressão atmosférica. A porosidade retida tem, consequentemente, expressão reduzida no granito do Porto, confirmando as

observações efectuadas por exame microscópico de lâminas polidas impregnadas com resinas coloridas.

Quadro 4.1 - Porosidades total (N_T) e livre às 48 horas (N_{48}) e coeficiente de Hirschwald (S_{48}) do granito do Porto - resultados estatísticos.

	GRANITO NÃO METEORIZADO				GRANITO METEORIZADO			
	INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N	INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N
N_T (%)	0,72 - 1,14	0,94	0,11	18	1,59 - 3,94			42
N_{48} (%)	0,63 - 1,00	0,80	0,12	18	1,48 - 3,45			42
S_{48} (%)	68 - 99	85,4	9,1	18	78 - 93	87,4	3,4	42
N_{48} (%)	0,52 - 0,63	0,60	0,03	7	1,60 - 10,77			100

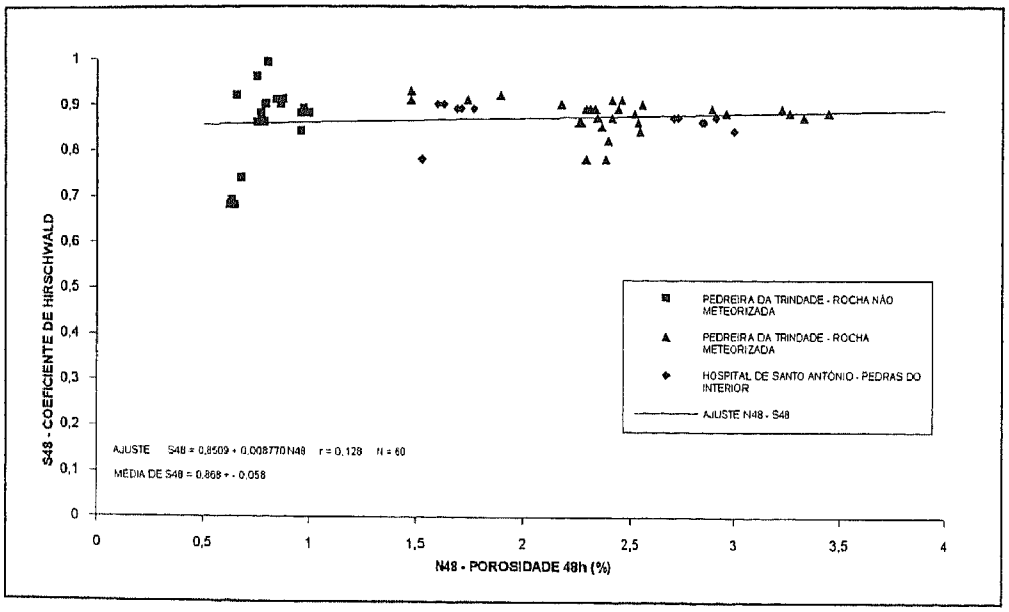

Fig. 4.2 - Diagrama N_{48} versus S_{48} de amostras de granito do Porto.

Os valores de N_T e de N_{48} do granito do Porto não meteorizado enquadram-se nos valores apresentados em trabalhos sobre granitos por diversos autores, nomeadamente Casal Porto (1989), Alves et al. (1993), Vicente et al. (1993), Pinto (1993), Begonha et al. (1994), Pinto et al. (1994), Alves e Sequeira Braga (1994, 1995), Alves et al. (1996), Vicente (1996), Sequeira Braga et al. (1996) e Rosa (1996). De igual modo, os valores de N_T e de N_{48} do granito do Porto meteorizado incluem-se, na sua grande maioria, na gama de valores apresentados pelos mesmos autores referidos anteriormente e, ainda por Castro et al. (1988), LNEC (1990c, 1991a, 1991b), Delgado Rodrigues (1993c), Pérez-Ortiz et al. (1994) e Delgado Rodrigues et al. (1994). A maior parte dos valores da porosidade N_{48} da amostra P3.14, compreendidos entre 7,93 e 10,77%, são mais elevados que qualquer valor encontrado na bibliografia consultada.

4.4 - POROMETRIA

O estudo da porometria requer o emprego de várias técnicas, cada uma com o seu campo preciso de aplicação, devido à grande gama da dimensão e geometria dos poros e das suas interligações (Castro, 1974, 1977, 1979a, 1979b, 1988; Meng, 1992, 1993).

Castro (1974, 1977, 1979a, 1979b, 1988) propõe a utilização de três métodos de sucção, designadamente o método da placa de sucção para poros com diâmetro compreendidos entre os 2,97 e 2973 μm, o método da membrana de pressão para poros entre os 0,19 e 2,97 μm e o método do exsicador de vazio para poros com diâmetros situados entre os 0,0003 e 0,09 μm.

Segundo a autora (Castro, 1979a), o método do porosímetro de mercúrio e os métodos de sucção permitem obter resultados equivalentes no seu domínio de aplicação, podendo ser empregues indiferenciadamente.

Meng (1992, 1993) propõe um método que designa por distribuição integral do fraccionamento dos poros, resultante da união de quatro pontos 1, 2, 3 e 4. O ponto 1 corresponde à dimensão de 0,001 μm na curva de adsorção de uma solução a 35% de humidade relativa, constituindo um ponto fixo. O ponto 2 é obtido pelo porosímetro de mercúrio, correspondendo à dimensão de 0,01 μm, sendo também um ponto fixo. O ponto 3 corresponde à intersecção das curvas de porometria obtidas pelo porosímetro de mercúrio e por análise de imagem, não constituindo assim um ponto fixo. O ponto 4 é valor mais alto, obtido por análise de imagem.

No presente trabalho, utilizou-se um porosímetro de mercúrio com o objectivo de determinar a porometria de doze amostras.

O princípio da técnica do porosímetro de mercúrio reside na lei das pressões capilares que determina os ângulos de contacto entre três fases não miscíveis, sólido, líquido e gás neste caso. Quando em equilíbrio, a pressão capilar P_c pode ser expressa de acordo com a lei de Laplace:

$$P_c = 2 \psi \cos \theta / r_c \qquad (4.2)$$

em que ψ é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contacto entre as três fases e r_c é o raio do capilar. As medições da porometria com esta técnica realizam-se em amostras previamente desgaseificadas a cerca de 2,6 Pa. Os únicos fluidos em presença são o mercúrio líquido, fluido não molhante, e o seu vapor, fluido molhante, que exibem um ângulo de contacto de 140°. No caso do mercúrio, a pressão capilar, dada pela expressão (4.2), é portanto negativa, sendo necessário aplicar uma tensão para que o líquido não molhante penetre nos capilares finos. A pressão capilar define-se

como a diferença de pressões entre os fluidos molhante (P_{vap}) e o não molhante (P_{Hg}), exprimindo-se, no caso do mercúrio, pela equação (4.3):

$$P_c = P_{Hg} - P_{vap} \tag{4.3}$$

Quando se injecta o mercúrio líquido, a pressão externa aplicada P_{Hg} é controlada. Pelo contrário, a pressão do valor de mercúrio P_{vap} não pode ultrapassar a pressão de saturação, aproximadamente igual a 0,26 Pa a 25 °C, valor negligenciável relativamente a P_{Hg}. Considerando os valores de P_c e de P_{Hg} como sensivelmente iguais e, atendendo a que a tensão superficial do mercúrio a 25 °C é igual a 0,486 N/m, chega-se, a partir da equação (4.2), à expressão numérica simples (4.4) que relaciona a pressão aplicada de mercúrio líquido (P), expressa em bares, com o raio dos capilares r_c, expresso em micra.

$$P = 7,5 / r_c \tag{4.4}$$

Para cada pressão aplicada, mede-se o volume de mercúrio introduzido na amostra. Conforme referido por Dullien (1979) e Mertz (1991), a quantidade de mercúrio líquido injectado depende, para cada pressão aplicada, não só do tamanho dos poros, mas sobretudo da dimensão dos raios dos acessos aos poros (r_a).

O ensaio realiza-se em três fases sucessivas, tendo sido descrito, entre outros autores, por Mertz (1991) e Hammecker (1993). Na primeira fase, de drenagem, o mercúrio líquido é injectado automaticamente e sucessivamente sob pressões crescentes em poros cada vez mais finos da amostra. A pressão aumenta de 0 a 2000 bares, permitindo medir raios dos acessos aos poros no intervalo entre 100 e 0,00375 μm. A segunda fase corresponde a uma embebição com mercúrio sob a forma de vapor por desabsorção de mercúrio líquido, sob pressões aplicadas decrescentes de mercúrio líquido. O mercúrio líquido retira-se primeiro dos poros mais finos e, só na parte final desta fase, se retira dos macroporos. O meio poroso vai assim sendo progressivamente embebido com o fluido molhante. No final desta fase, a quantidade de mercúrio retirado da amostra é inferior à injectada no final da fase anterior de drenagem, devido à retenção de pequenas gotículas isoladas de mercúrio líquido no interior da rede porosa, sobretudo nos macroporos, constituindo a porosidade retida (N_{HgR}). A terceira fase, nem sempre realizada, corresponde a uma segunda drenagem, durante a qual se observa um fenómeno de histerese relativamente à embebição. De facto, para uma determinada pressão, a amostra contém maior quantidade de mercúrio líquido na fase de embebição do que na terceira fase (segunda drenagem). Hammecker (1993), citando outros autores, refere que este fenómeno de histerese é devido a uma variação do ângulo de contacto do mercúrio nas fases de injecção e desabsorção.

Nos ensaios com o porosímetro de mercúrio, determinaram-se: a porosidade total invadida por mercúrio (N_{Hg}); a porosidade retida (N_{HgR}); a macroporosidade (N_M), correspondente ao volume poroso constituído por poros com raios de acesso superiores a 7,5 μm, obtido com pressões de injecção inferiores a 1 bar; a microporosidade (N_μ), correspondente ao volume poroso constituído por poros com raios de acesso inferiores a 7,5 μm, obtido com pressões de injecção superiores a 1 bar; o raio crítico dos acessos aos poros (r_{cr}), correspondente à pressão mínima a partir da qual se dá a injecção de mercúrio na maior parte do volume da rede porosa; as dimensões dominantes dos raios dos acessos aos poros e os tipos de distribuição dos raios dos acessos aos poros. Todos estes resultados são apresentados no Quadro 4.2, bem como os valores das porosidades total (N_T) e retida ($N_r = N_T - N_{48}$), obtidos nos ensaios anteriores de determinação da porosidade. Na Fig. 4.3, estão representadas quatro curvas, raios dos acessos versus variação de volume de mercúrio injectado por variação de pressão e por unidade de peso, das porometrias consideradas como típicas das amostras de granito do Porto não meteorizado, de granito do Porto meteorizado, de uma placa de granito do Porto e de uma argamassa de cimento Portland utilizada no Hospital de Santo António.

Quadro 4.2 - Resultados das análises de porometria com porosímetro de mercúrio.

	AMOSTRA	TIPO DE DISTRIBUIÇÃO DOS RAIOS DOS ACESSOS AOS POROS	PRINCIPAIS RAIOS DOS ACESSOS AOS POROS	RAIO CRÍTICO	POROSIDADE TOTAL		POROSIDADE RETIDA		MACROPOROSIDADE (Poros com raios de acesso > 7,5 μm)		MICROPOROSIDADE (Poros com raios de acesso < 7,5 μm)	
			r_a (μm)	r_{cr} (μm)	N_{Hg} (%)	N_T (%)	N_{HgR} / N_{Hg} (%)	N_r / N_T (%)	N_M (%)	N_M / N_{Hg} (%	N_μ (%)	N_μ / N_{Hg} (%)
GRANITO NÃO METEORIZADO	P4.3 (F100)	BIMODAL	0,09 * 5	0,5	1,05	1,09	72	11	0,14	13	0,91	87
	P4.9 (F76)		0,20 * 5	0,3	0,59	0,78	75	3	0,07	12	0,52	88
GRANITO METEORIZADO	P1 (H47)	UNIMODAL	0,40	0,6	1,54	1,82	66	10	0,14	9	1,40	91
	P1 (H49)		0,40	0,5	1,69	1,78	54	10	0,13	8	1,56	92
	P1 (H53)		0,25	0,9	2,57	3,33	43	14	0,01	0,4	2,56	99,6
	P4.1 (T1)		0,65	1,1	2,86	2,65	55	14	0,30	10	2,56	90
	P4.5		0,45	0,6	2,16		60		0,01	0,4	2,15	99,6
	P4.5 (D86)		0,55	0,9	2,60	3,70	56	12	0,01	0,4	2,59	99,6
	P4.5		0,65	0,4	4,46		53		0,15	3	4,31	97
	P5.37		0,45	1,5	3,78		43		0,32	8	3,46	92
PLACA	P5.20	TRIMODAL	5,5 * < 0,00375 0,35	90,0	5,85		69		1,46	25	4,39	75
ARGAMASSA RECENTE DE CIMENTO PORTLAND	P5.103	TRIMODAL	< 0,00375 * 0,15 0,0065	0,3	12,04		78		0,95	8	11,09	92

* - Principal classe dos raios dos acessos aos poros

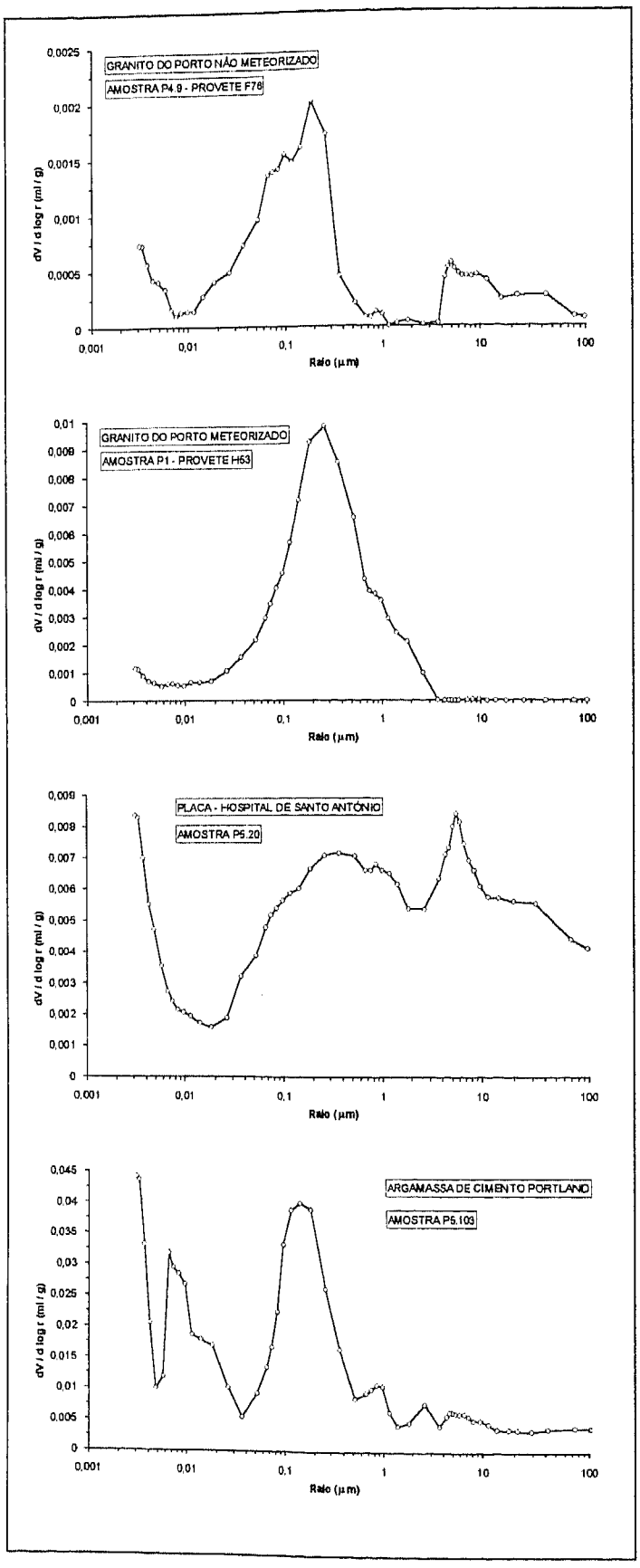

Fig. 4.3 - Porometrias obtidas com o porosímetro de mercúrio.

Os resultados apresentados no Quadro 4.2 e a Fig. 4.3 mostram que a distribuição dos raios dos acessos aos poros é bimodal no granito do Porto não meteorizado e unimodal no granito do Porto meteorizado. As principais classes dos raios dos acessos aos poros situam-se entre os 0,09 e os 0,20 μm no granito não meteorizado e, entre os 0,25 e os 0,65 μm no granito meteorizado. Com a meteorização, verifica-se não só o aumento da dimensão da principal classe dos raios dos acessos aos poros, mas também uma maior concentração das dimensões dos raios dos acessos aos poros em torno de uma classe principal.

Estes valores são idênticos aos apresentados por Begonha et al. (1994) para o granito do Porto não meteorizado (0,20 μm) e meteorizado (0,40 a 0,65 μm) e, por Alves e Sequeira Braga (1995) e Alves et al. (1996), relativamente ao granito de Braga não meteorizado (0,10 μm) e aos granitos de Braga e Gondizalves meteorizados (0,40 μm).

O raio crítico (r_{cr}) varia entre 0,3 e 0,5 μm no granito não meteorizado e entre 0,4 e 1,5 μm no granito meteorizado.

Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Hammecker (1993) para os grés alsacianos de Osenbach (0,74 μm), Strangenberg (0,71 μm) e Gueberschwihr (1,12 μm) e para os calcários de Laspra (0,5 μm) e Hontoria (1,6 μm), sendo inferiores aos grés de Rosheim (2,6 μm) e Darney (12,5 μm).

A microporosidade (N_μ), conjunto de poros com raios de acesso inferiores a 7,5 μm, é largamente dominante, variando de 87 a quase 100% da porosidade total invadida pelo mercúrio, não existindo diferença significativa entre os valores da razão $N_\mu \times 100/N_{Hg}$ no granito do Porto não meteorizado e meteorizado.

Os valores da porosidade total, obtidos por embebição de água sob pressão são, com excepção da amostra P4.1, maiores que os valores da porosidade total, obtidos por injecção de mercúrio (Fig. 4.4a). Este facto, explicado por Hammecker (1993) para arenitos e calcários, deve-se a dois factores que podem exercer a sua influência conjuntamente. Por um lado, deve-se à insuficiência do valor da pressão máxima aplicada ao mercúrio (2000 bares), incapaz de invadir poros com raios de acesso inferiores a 0,00375 μm, enquanto que a embebição da água atinge toda a rede porosa. Por outro lado, a pressão de injecção elevada do mercúrio pode conduzir à deformação da estrutura original do meio poroso de rochas pouco resistentes, situação pouco provável no caso das amostras de granito do Porto não meteorizado ou pouco meteorizado.

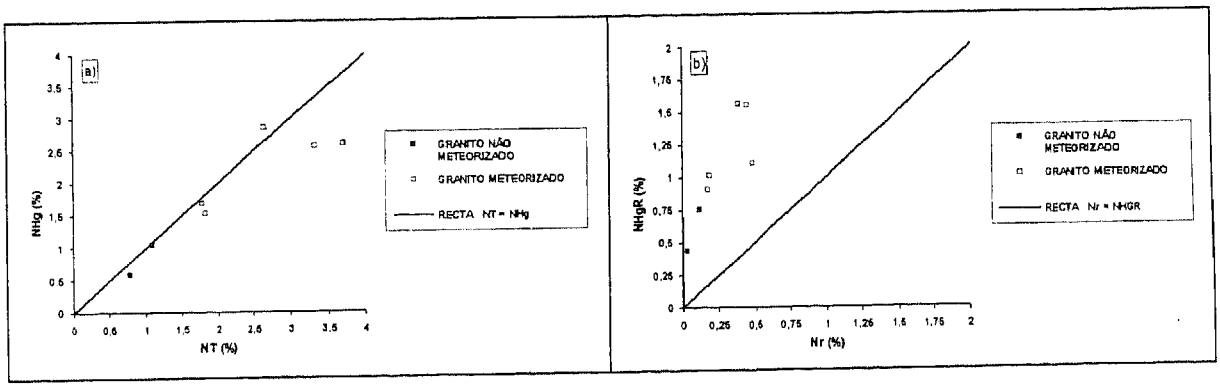

Fig. 4.4 - Comparação dos resultados obtidos por embebição com água e com injecção de mercúrio.

a) - Diagrama comparativo dos valores das porosidades totais N_T (%), obtidos por embebição em água, versus os valores da porosidade total N_{Hg} (%), obtidos por injecção de mercúrio; b) - Diagrama comparativo dos valores das porosidades retidas N_r (%), obtidos por embebição em água, versus os valores da porosidade retida N_{HgR} (%), obtidos por injecção de mercúrio.

No granito do Porto, os valores da porosidade retida, obtidos pela embebição com água, são muito menores que os valores obtidos através do porosímetro de mercúrio (Fig. 4.4b). A razão entre as porosidades retida e total são, no caso da embebição por água ($N_r \times 100 / N_T$), entre 3 e 25 vezes menores que no caso da injecção com mercúrio ($N_{HgR} \times 100 / N_{Hg}$), variando respectivamente entre

3 e 14% e entre 43 e 75%. Segundo Hammecker (1993), a retenção de gotículas de mercúrio é muito superior à retenção de bolhas de ar, aquando da embebição com água, devido, por um lado, às diferentes reologias entre o vapor de água e o mercúrio, traduzidas por cinéticas de embebição diferentes e, por outro lado, às características do meio poroso. Se a sequência de alargamentos e estrangulamentos da rede porosa determinam em grande parte a retenção de mercúrio ou ar, no caso da água é sobretudo a rugosidade das superfícies que favorece a retenção de bolhas de ar, enquanto que no caso do mercúrio, é a presença de anisotropias a nível da repartição dos poros que joga um papel mais importante. Os resultados obtidos nas amostras de granito do Porto parecem confirmar esta hipótese. As amostras não meteorizadas são as que apresentam valores mais elevados da razão $N_{HgR} \times 100 / N_{Hg}$ ($72\ \% < N_{HgR} \times 100 / N_{Hg} < 75\%$), uma vez que apresentam porometrias com maior grau de anisotropia (redes porosas nitidamente bimodais) relativamente às amostras de granito meteorizado, as quais exibem porometrias unimodais ($43\% < N_{HgR} \times 100 / N_{Hg} < 66\%$). Além disso, a baixa rugosidade das redes porosas do granito do Porto não meteorizado ou pouco meteorizado, devido à baixa percentagem de minerais de neoformação da fração < 2 μm e ao carácter rectilíneo de muitas microfracturas, não favorece a retenção de bolhas de ar, pelo que a razão ($N_r \times 100 / N_T$) é sempre muito baixa.

No que concerne à amostra de placa de granito do Porto P5.20, verifica-se uma distribuição trimodal das dimensões dos raios dos acessos aos poros. O raio crítico é igual a 90 μm e o raio da classe principal dos raios dos acessos aos poros é igual a 5,5 μm, valores bastante superiores aos dos raios críticos e aos das classes principais das amostras de granito do Porto não meteorizado e meteorizado, traduzindo o efeito das tensões geradas pela cristalização do gesso no aumento da espessura de microfracturas já existentes e na formação de novas microfracturas. O incremento do número de microfracturas e poros com raios superiores a 7,5 μm (macroporosidade), reflecte-se no valor da razão $N_M \times 100/N_{Hg}$, igual a 25%, significativamente superior aos das amostras de granito do Porto não meteorizado (12 a 13%) ou meteorizado (0,4 a 9%).

A porometria da amostra P5.103 de argamassa recente de cimento Portland revela a existência de um raio crítico pequeno (0,3 μm) e de uma distribuição trimodal dos raios dos acessos aos poros, apresentando três classes principais com dimensões inferiores ou iguais a 0,15 μm, a mais importante das quais corresponde a raios de acesso inferiores a 0,00375 μm. Como consequência, a razão entre a microporosidade e a porosidade total obtida com o porosímetro de mercúrio ($N_\mu \times 100/N_{Hg}$) é elevada e igual a 92%. Atendendo ao facto de a argamassa apresentar uma porosidade total (N_{Hg} = 12,04%) muito superior à de qualquer amostra de granito do Porto utilizada nos monumentos da cidade, o valor absoluto da microporosidade é elevado (11,09%).

A evaporação da água no interior de qualquer meio poroso realiza-se, em primeiro lugar, nos macroporos e microfracturas mais largas, afectando só posteriormente os poros e microfracturas de

menores dimensões que permanecem saturados por períodos de tempo mais longos (Amoroso e Fassina, 1983). Durante a fase de evaporação e, em virtude de serem mais porosas e possuírem um meio poroso com porometria mais fina, as argamassas de cimento Portland desempenham o papel de reservatórios de água, permanecendo mais tempo húmidas que as pedras de granito do Porto adjacentes, originando-se um fluxo de água no sentido da argamassa de cimento Portland para as pedras adjacentes de granito. Através deste fluxo, as argamassas de cimento Portland fornecem os iões (sobretudo os iões alcalinos Na^+ e K^+) que se combinam com os iões SO_4^{2-}, NO_3^- e CO_3^{2-}, formando, no Hospital de Santo António, sais solúveis como a thenardite, glauberite, singenite e soda niter. Confirmam-se assim os estudos realizados por Arnold e Zehnder (1987, 1989), López (1988), Henriques (1991), Fassina e Stevan (1992a), Hammecker (1993), Alves e Sequeira Braga (1993, 1994), Rösch e Schwarz (1993), Dohene (1994), Fassina (1996), Fassina et al. (1996a), Fassina et al. (1996c) e Klemm e Siedel (1996), anteriormente referidos no Capítulo 3. As características do meio poroso das argamassas de cimento Portland permitem portanto explicar o aumento da intensidade da desagregação granular das pedras de granito junto ao contacto com as juntas, devido à cristalização de sais solúveis alcalinos no interior da rede porosa do granito, facto observado por LNEC (1990b), Sequeira Braga et al. (1993) e Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994).

4.5 - ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE

A ascensão da água num tubo capilar de secção circular, colocado verticalmente e aberto nas duas extremidades, uma das quais mergulhada em água, pode ser expressa pela equação de Jurin, que traduz uma proporcionalidade inversa entre a altura máxima de ascensão da água (h_c) e o raio do capilar (r_c). Se se considerarem valores de r_c inferiores a 100 μm, a forma do menisco pode ser aproximada a uma calote esférica com raio de curvatura r_m igual a $r_c \times \cos\theta$, em que θ é o ângulo de contacto entre a parede do capilar e a tangente ao menisco do líquido. No caso de o líquido ser a água, θ é igual a 0°, pelo que $r_m = r_c$. A equação de Jurin exprime-se então do seguinte modo:

$$h_c = (2\,\psi\cos\theta) / (\rho\, g\, r_c) \qquad (4.5)$$

em que ψ é a tensão superficial do líquido em contacto com o ar ($\psi_{água}$ = 0,072 $N\times m^{-1}$ a 20 °C), ρ é a massa volúmica do líquido ($\rho_{água}$ = 10^3 $Kg\times m^{-3}$) e g é a aceleração da gravidade (9,81 $m\times s^{-2}$), sendo a pressão capilar P_c dada pela expressão:

$$P_c = \rho\, g\, h_c = 2\,\psi / r_c \qquad (4.6)$$

A cinética da embebição de um tubo capilar de secção circular de raio r_c, de comprimento L, sujeito a um escoamento laminar sob um gradiente de pressão ΔP, pode ser traduzida pelo caudal Q, de acordo com a equação de Hagen-Poiseuille:

$$Q = (\pi r_c^4 \Delta P) / (8 \eta L) \quad (4.7)$$

em que η é viscosidade dinâmica do líquido ($\eta_{água} = 1{,}002 \times 10^{-3}$ Pa $\times s^{-1}$). No caso da embebição por capilaridade de um tubo vertical, o gradiente de pressão ΔP, responsável pelo escoamento do fluido, resulta, por um lado, da pressão capilar P_c e, por outro, da gravidade. Combinando as expressões (4.6) e (4.7), o caudal vem dado pela seguinte equação:

$$Q = (\pi r_c^4 \times (2 \psi / r_c - \rho g L)) / (8 \eta L) \quad (4.8)$$

O caudal pode também ser expresso pela equação seguinte:

$$Q = dV / dt = (\pi r_c^2 dL) / dt \quad (4.9)$$

Igualando as expressões (4.8) e (4.9) vem:

$$dL / dt = (r_c^2 \times (2 \psi / r_c - \rho g L)) / (8 \eta L) \quad (4.10)$$

Considerando desprezável a influência da gravidade em tubos horizontais e tubos verticais de pequena altura, a expressão (4.10) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$L\, dL = (r_c \psi / 4 \eta) \times dt \quad (4.11)$$

que, após integração, se transforma na equação de Washburn dada por:

$$L = ((r_c \psi / 2 \eta) \times t)^{1/2} \quad (4.12)$$

Esta expressão, permite calcular a posição do nível da água no tubo durante a embebição no instante t. Apresenta um termo constante, habitualmente designado por B, característico do fluido e da geometria do tubo e, um termo que varia em função da raiz quadrada do tempo, conforme a equação (4.13):

$$L = B\, t^{1/2} \quad (4.13)$$

em que B é dado pela expressão:

$$B = r_c^{1/2} \times (\psi / 2 \eta)^{1/2} \quad (4.14)$$

Por outro lado, o volume que penetra em qualquer instante t no capilar é igual a:

$$V = \pi r_c^2 \times L = A\, t^{1/2} \tag{4.15}$$

em que o valor de A é dado pela equação seguinte:

$$A = \pi r_c^{5/2} \times (\psi / 2\eta)^{1/2} \tag{4.16}$$

As expressões (4.13) e (4.15) mostram que existe uma proporcionalidade entre a altura atingida pela franja capilar e a raiz quadrada do tempo, bem como, entre o peso da água absorvida por capilaridade e a raiz quadrada do tempo.

Para cada rocha com um determinado meio poroso perfeitamente unimodal, é possível calcular, conhecendo os coeficientes A e B da rocha, uma rede porosa ideal, constituída por $N_{CAP\ req}$ capilares cilíndricos com raio equivalente r_{eq}, possuindo uma cinética de embebição igual à do meio poroso da rocha. Os valores de r_{eq} e $N_{CAP\ req}$ são calculados pelas expressões (4.17) e (4.18).

$$r_{eq} = 2\eta B^2 / \psi \tag{4.17}$$

$$N_{CAP\ req} = A / (\pi B\, r_{eq}^2) \tag{4.18}$$

Segundo Mertz (1991), o raio equivalente r_{eq} é sempre inferior ao raio médio dos poros medido em lâminas polidas, visto não ter em conta a complexidade das geometrias dos meios porosos, mas apenas um significado hidráulico. Hammecker et al. (1993) referem que, em rochas sedimentares, os raios medidos por análise microscópica são entre 10^3 a 10^4 vezes superiores aos raios equivalentes calculados pela expressão (4.17).

Durante a execução do ensaio, acompanhou-se a progressão da embebição através do registo, em intervalos crescentes de tempo, da altura (L) da franja capilar e do peso (W) do provete. Na representação gráfica do ensaio, o aumento de peso dos provetes por unidade de superfície, devido à absorção de água e, a altura da franja capilar (representados em ordenadas) aparecem em função da raiz quadrada do tempo (representada em abcissas), uma vez que a embebição capilar das rochas obedece à equação de Washburn. Em resultado deste tipo de representação, as curvas aparecem como segmentos de recta, permitindo o cálculo de determinados parâmetros. Este facto, adiantado por Mertz (1991), Hammecker (1993) e Hammecker et al. (1993) em rochas sedimentares, foi igualmente verificado em granitos por LNEC (1990c, 1991a, 1991b), Alves et al. (1993), Pinto (1993), Begonha et al. (1994), Pinto et al. (1994), Alves e Sequeira Braga (1994, 1995), Pérez-Ortiz et al. (1994), Fort et al. (1995), Alves et al. (1996), Vicente (1996), Sequeira Braga et al. (1996),

Delgado Rodrigues et al. (1996) e Rosa (1996), em kersantites por Bromblet et al. (1996) e mesmo em betões por Freitas (1992), Freitas et al. (1996) e Sousa Coutinho (1996, 1997). No Quadro 4.3 são apresentados os resultados dos coeficientes A e B encontrados na bibliografia relativos a granitos.

Quadro 4.3 - Valores de N_T, N_{48}, S_{48}, B e A referentes a granitos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	ROCHA	N_T (%)	N_{48} (%)	S_{48} (%)	B (cm $h^{-1/2}$)	A (g cm^{-2} $h^{-1/2}$) × 10^{-2}
LNEC (1990c)	Rocha granítico-gnéissica do Mosteiro de S. Salvador de Grijó	4,92		87		16,8
LNEC (1991a)	Granito meteorizado do Porto (Igreja do Carmo)	3,6		88		10,2
	Granito meteorizado do Porto (Igreja dos Carmelitas)	4,0		89		12,8
	Granito meteorizado (Igreja de S. Gonçalo de Amarante)	6,1		87		17,1
LNEC (1991b)	Granito meteorizado do Porto (Torre dos Clérigos)	3,0		82		7,8
Alves et al. (1993); Alves e Sequeira Braga (1994)	Granito meteorizado de Braga	6,38 - 8,04			2,69 - 4,58	
Alves e Sequeira Braga (1994)	Granito meteorizado de Gondizalves	2,71 - 4,56			2,8 - 4,9	
Alves e Sequeira Braga (1995)	Granito meteorizado de Braga		6,10		3,1	
	Granito meteorizado de Gondizalves		2,81		3,3	
Alves et al. (1996)	Granito não meteorizado de Braga		1,60		nm	
	Granito meteorizado de Braga		6,10		3,1	
	Granito meteorizado de Gondizalves		3,71		3,5	
Begonha et al. (1994)	Granito não meteorizado do Porto (Pedreira da Trindade)	0,72 - 0,95 (0,86 *)	0,63 - 0,80 (0,70 *)	68 - 99 (81 *)	0,86 - 1,24 (1,04 *)	0,74 - 0,99 (0,9 *)
	Granito não meteorizado do Porto (Pedreira da Trindade)	0,87 - 1,14 (1,00 *)	0,75 - 1,00 (0,80 *)	84 - 91 (88 *)	0,80 - 1,99 (1,33 *)	1,00 - 3,38 (1,8 *)
	Granito meteorizado do Porto (Pedreira da Trindade)	2,61 - 3,06 (2,80 *)	2,26 - 2,54 (2,36 *)	78 - 89 (84 *)	3,00 - 4,66 (3,61 *)	5,65 - 9,84 (7,3 *)
	Granito meteorizado do Porto (Hospital de Santo António)	1,78 - 2,01 (1,90 *)	1,53 - 1,78 (1,66 *)	78 - 90 (88 *)	2,36 - 4,00 (3,25 *)	3,15 - 5,89 (4,5 *)
	Granito meteorizado do Porto (Hospital de Santo António)	3,13 - 3,59 (3,31 *)	2,71 - 3,00 (2,84 *)	84 - 87 (86 *)	2,62 - 3,72 (3,25 *)	7,26 - 8,64 (8,1 *)
Pérez-Ortiz et al. (1994)	Granito meteorizado do dolmen de Axeitos		2,0			1,50 - 1,74
Pinto (1993); Pinto et al. (1994)	Granito não meteorizado da Anta Grande do Zambujeiro		0,74			0,63 - 0,70
	Granito meteorizado da Anta Grande do Zambujeiro		2,90			4,02 - 6,72
Vicente (1996)	Granito cinzento de grão fino utilizado na Catedral de Ávila	1,12 ± 0,11	1,02 ± 0,08	91 ± 5		nm
	Granito cinzento de grão grosso utilizado na Catedral de Ávila	0,66 ± 0,10	0,62 ± 0,06	95 ± 4		nm
	Granito não meteorizado de Braga	0,90 ± 0,05	0,66 ± 0,02	74 ± 3	nm	nm
	Granito meteorizado de Braga	6,97 ± 0,52	6,14 ± 0,49	88 ± 4	3,29 ± 0,51	18 ± 4

nm - Não mensurável * - Média

Mertz (1991), Hammecker (1993) e Hammecker et al. (1993) verificaram que em provetes com uma rede porosa homogénea, isto é, com uma porometria unimodal e igualmente repartida em todo o provete, a franja capilar (L) atinge o topo dos provetes ao mesmo tempo que o aumento de peso correspondente ao preenchimento da porosidade livre. A cinética da migração da franja capilar representa-se por um segmento de recta, expressando-se em relação à totalidade da embebição por uma relação do tipo da da equação (4.13). O valor de B corresponde ao declive da recta ajustada aos valores experimentais por meio do método dos mínimos quadrados, exprimindo-se em $cm \times h^{-1/2}$.

Relativamente à evolução do aumento de peso por unidade de superfície (dW/dS) em função da raiz quadrada do tempo e, para o mesmo tipo de rede porosa homogénea, os mesmos autores verificaram a existência de dois troços distintos:

- Um primeiro troço que segue a equação de Washburn, com uma cinética de embebição proporcional à raiz quadrada do tempo, de acordo com a seguinte expressão:

$$dW/S = A\, t^{1/2} \qquad (4.19)$$

em que A, declive da recta ajustada aos valores experimentais por meio do método dos mínimos quadrados, caracteriza a cinética de embebição capilar da rede porosa livre (N_{48}). O valor de A, expresso em $g \times cm^{-2} \times h^{-1/2}$, é bastante mais elevado que o relativo ao segundo troço da curva;

- Um segundo troço de declive A', nitidamente mais fraco, que corresponde também a uma cinética de embebição proporcional a $t^{1/2}$. Esta fase de embebição é atribuída à difusão na água de bolhas de ar que permaneceram retidas na rede porosa, sendo controlada pelas leis de Fick, correspondendo, segundo Mertz (1991), à reabsorção da porosidade retida. O ar retido é comprimido, difundindo-se na água tanto mais rapidamente quanto mais importantes são a superfície específica das bolhas de ar e a quantidade de ar retido. O valor de A' é igualmente expresso em $g \times cm^{-2} \times h^{-1/2}$.

Hammecker (1993) e Hammecker et al. (1993), referem que em provetes homogéneos, quando a franja capilar atinge o topo dos provetes, a fase de embebição capilar, no sentido restrito do termo, completa-se e, o volume ou peso de água que penetrou na rede porosa corresponde à embebição da porosidade livre às 48 horas (N_{48}). Aliás, desde que a rede porosa seja perfeitamente homogénea, os valores de A e B estão ligados entre si pela porosidade livre, dado que o valor de A é calculado em relação à superfície da base do provete. Se se considerar, que apenas a porosidade

livre intervém activamente na fase de embebição do provete, A e B relacionam-se de acordo com a seguinte expressão:

$$B \approx A \times 100 / N_{48} \quad (4.20)$$

com N_{48} expressa em percentagem.

No caso mais complexo de amostras com rede porosa bimodal, verifica-se, em determinado instante t_1, uma desaceleração do coeficiente de capilaridade A, facto explicado por Mertz (1991) e Hammecker (1993) pela existência de duas famílias de poros com dimensões diferentes. A curva de absorção de água evolui desde o início do ensaio até ao instante t_1 segundo uma recta de declive A, reflectindo a embebição capilar total de uma família de poros. Se a progressão da franja capilar evoluir segundo uma recta de declive B até ao instante t_1, coincidente com a chegada da franja capilar ao topo do provete, a primeira família de poros apresenta-se uniformemente repartida por todo o provete, desde a base até ao topo. Segundo os autores, a primeira família de poros a ser preenchida é a representativa do maior volume e, não forçosamente a constituída por poros de maior dimensão. Desde o instante t_1, momento em que se dá a ruptura do declive da curva de absorção de água, até ao instante t_2, a absorção evolui segundo um novo segmento de recta de declive A_1 menor que A, característica comum a todas as embebições naturais deste tipo de rede porosa. Esta fase corresponde à embebição mais lenta de uma segunda família de poros, também ela uniformemente repartida em todo o provete. O instante t_2 coincide com a absorção correspondente à embebição da porosidade livre às 48 horas. A partir deste instante, entra-se no regime de absorção lenta da porosidade retida com declive A'. A figura 4.5 traduz a evolução da franja capilar (L) e da absorção de água (dW/dS) no tipo de rede bimodal descrito. Se existirem mais de duas famílias de poros, uniformemente distribuídas por todo o provete, existe igual número de troços rectilíneos de declives sucessivamente menores antes de se atingir a absorção correspondente à porosidade livre às 48 horas. Estes segmentos de recta, traduzem velocidades de saturação da rede porosa interligada decrescentes com o tempo e, quanto maior o seu número, maior a heterogeneidade da rede porosa livremente acessível à água.

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado em 109 provetes de granito do Porto com diferentes graus de meteorização, cujos resultados são apresentados no Quadro 4.4. As expressões das correlações de A e de B com a porosidade livre às 48 horas (N_{48}), com a velocidade de propagação dos ultra-sons em provetes secos (v) e, ainda, entre A e B e entre B e A/N_{48} são apresentadas no Quadro 4.5. e nas Fig. 4.6 a 4.9. Nas Fig. 4.6 a 4.9 estão representadas as variações de A em função de N_{48}, de v em função de A, de B em função de A e de B em função de $A \times 100/N_{48}$.

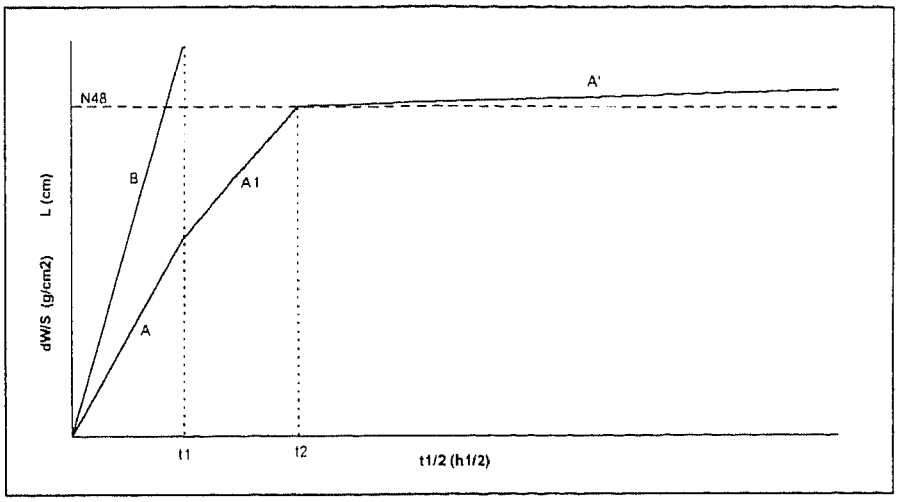

Fig. 4.5 - Ensaio de absorção de água por capilaridade - amostra com rede porosa bimodal.

Quadro 4.5 - Correlações de B em função de A, de B em função de A/N_{48} e, de A e B em função de N_{48} e de v.

CORRELAÇÕES	r	N
$A = 0{,}01639 \times N_{48}^{1{,}4676}$	+ 0,963	109
$B = 1{,}4623\ N_{48}^{0{,}6330}$	+ 0,822	109
$B = 9{,}4958\ A^{0{,}4680}$	+ 0,926	109
$B = 120{,}20\ A / N_{48} - 0{,}3184$	+ 0,959	109
$v = 683{,}2331 - 1154{,}0029 \times \ln A$	- 0,958	65
$v = 6125{,}2671 - 2392{,}3759 \times \ln B$	- 0,885	65

As correlações entre B e N_{48}, entre A e N_{48} e entre B e A são do tipo potencial positivo, enquanto que a correlação entre B e $A \times 100/N_{48}$ é linear positiva e as correlações entre v e A e entre v e B são logarítmicas negativas. As maiores variações de A verificam-se para os valores mais elevados de N_{48} e para os valores mais baixos de v. O coeficiente B é mais sensível para os valores mais baixos de N_{48}, de v e de A. O coeficiente B varia linearmente com $A \times 100/N_{48}$, sendo de 120,20 e, não de 100, o declive da recta ajustada aos valores experimentais (Fig. 4.9). A diferença angular correspondente a estes dois declives não implica, todavia, desvios significativamente importantes relativamente à recta de equação $B = A \times 100/N_{48}$, uma vez que só se registam desvios significativos para valores de B superiores a 5 $cm \times h^{-1/2}$, correspondendo normalmente a valores de N_{48} superiores a 7,0%. É assim possível concluir que o granito do Porto meteorizado apresenta um comportamento que não se afasta significativamente do de um material poroso perfeitamente homogéneo, constituído por uma porometria unimodal, igualmente distribuída ao longo dos provetes.

Quadro 4.4 - Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade.

Provete	N_T	N_{48}	A	B	A x 100 / N_{48}
	(%)	(%)	(g x cm^{-2} x $h^{-1/2}$)	(cm x $h^{-1/2}$)	(g x cm^{-2} x $h^{-1/2}$)
T1	2,65	2,27	0,06520	3,319	2,872
T2	3,03	2,55	0,09445	4,659	3,704
T3	2,61	2,31	0,06974	3,546	3,019
T4	2,62	2,26	0,05649	3,068	2,500
T5	2,69	2,34	0,07574	3,505	3,237
T6	2,90	2,39	0,05919	2,995	2,477
T7	2,95	2,54	0,09829	4,602	3,870
T8	2,77	2,36	0,07253	3,468	3,073
T9	2,93	2,29	0,07006	3,654	3,059
T10	2,63	2,27	0,06577	3,384	2,897
T11	3,06	2,38	0,06972	3,439	2,929
T12	2,78	2,41	0,07911	3,619	3,283
H44	1,93	1,72	0,04991	3,475	2,902
H45	1,91	1,70	0,05016	3,565	2,951
H46	2,01	1,78	0,06017	4,024	3,380
H47	1,82	1,63	0,03999	2,979	2,453
H48	1,96	1,53	0,03180	2,361	2,078
H49	1,78	1,60	0,04205	3,159	2,628
H50	3,13	2,71	0,07672	3,135	2,831
H51	3,15	2,73	0,08265	3,581	3,027
H52	3,30	2,84	0,08453	3,502	2,976
H53	3,33	2,85	0,08614	3,721	3,022
H54	3,59	3,00	0,07512	2,746	2,504
H55	3,34	2,91	0,07010	2,639	2,409
F70	0,93	0,64	0,00958	1,120	1,497
F71	0,93	0,63	0,00989	0,953	1,570
F72	0,95	0,65	0,00953	1,240	1,466
F73	0,92	0,68	0,00776	1,237	1,141
F74	0,81	0,80	0,00776	0,984	0,970
F75	0,72	0,66	0,00741	0,862	1,123
F76	0,78	0,75	0,00869	0,990	1,159
F77	0,88	0,77	0,00996	0,906	1,294
D78	3,26	2,89	0,04744	1,948	1,642
D79	1,59	1,48	0,01453	0,776	0,962
D80	3,36	2,96	0,04882	2,085	1,649
D81	2,07	1,90	0,01709	1,144	0,899
D82	3,94	3,45	0,05769	2,058	1,672
D83	1,93	1,75	0,01599	0,841	0,914
D84	3,83	3,33	0,05100	1,819	1,532
D85	1,63	1,48	0,01307	0,866	0,883
D86	3,70	3,26	0,05532	2,072	1,697
D87	3,62	3,22	0,07500	2,788	2,329
D88	2,88	2,52	0,08461	4,146	3,358
D89	2,74	2,44	0,07424	3,802	3,043
D90	2,62	2,33	0,05508	3,181	2,364
D91	2,41	2,18	0,05543	3,207	2,543
D92	2,86	2,56	0,07973	3,578	3,114
D93	2,56	2,29	0,05907	2,962	2,579
D94	2,71	2,46	0,06987	3,471	2,840
D95	2,66	2,41	0,05385	2,589	2,234
F96	1,14	0,96	0,02514	1,935	2,619
F97	0,96	0,86	0,01217	1,218	1,415
F98	0,92	0,84	0,01168	1,139	1,390
F99	1,09	0,96	0,02184	1,365	2,275
F100	1,09	0,97	0,03176	1,823	3,274
F101	1,13	1,00	0,03376	1,988	3,376
F102	0,91	0,78	0,01003	1,107	1,286
F103	0,96	0,87	0,01118	0,996	1,285
F104	0,88	0,79	0,01065	0,797	1,348
F105	0,87	0,75	0,00999	0,914	1,332

Provete	N_{48}	A	B	A x 100 / N_{48}
	(%)	(g x cm^{-2} x $h^{-1/2}$)	(cm x $h^{-1/2}$)	(g x cm^{-2} x $h^{-1/2}$)
HSA106	4,40	0,148	3,739	3,360
HSA107	4,23	0,141	3,446	3,337
HSA108	4,05	0,119	3,120	2,941
HSA109	3,93	0,115	3,159	2,923
HSA110	4,12	0,129	3,372	3,133
HSA111	4,19	0,137	3,566	3,266
HSA112	9,02	0,527	6,844	5,843
HSA113	8,31	0,464	6,356	5,584
HSA114	8,80	0,524	6,817	5,955
HSA115	9,46	0,546	7,083	5,772
HSA116	10,77	0,536	6,179	4,977
HSA117	4,48	0,143	3,516	3,189
HSA118	4,94	0,177	3,561	3,581
HSA119	4,44	0,127	3,295	2,862
HSA120	4,43	0,127	3,309	2,864
HSA121	5,72	0,259	4,832	4,531
HSA122	4,68	0,194	4,658	4,144
HSA123	5,84	0,256	4,631	4,381
HSA124	5,33	0,236	4,807	4,425
HSA125	5,20	0,232	5,265	4,462
HSA126	6,09	0,216	3,626	3,545
HSA127	5,91	0,250	4,374	4,231
HSA128	6,26	0,270	4,360	4,311
HSA129	5,99	0,255	4,383	4,256
HSA130	3,10	0,086	3,083	2,768
HSA131	3,18	0,081	2,718	2,539
HSA132	3,15	0,082	2,864	2,593
HSA133	3,71	0,121	3,641	3,264
HSA134	3,64	0,119	3,465	3,269
HSA135	3,75	0,135	3,870	3,598
HSA136	3,88	0,127	3,422	3,275
HSA137	3,88	0,130	3,678	3,354
HSA138	3,83	0,119	3,230	3,108
HSA139	3,49	0,101	3,031	2,892
HSA140	4,04	0,132	3,513	3,269
HSA141	3,96	0,110	2,916	2,776
HSA142	2,81	0,073	2,588	2,594
H143	6,47	0,183	3,010	2,828
H144	5,27	0,148	3,123	2,808
H145	7,46	0,222	3,640	2,976
H146	6,29	0,252	4,889	4,006
H147	4,48	0,128	3,062	2,857
H148	3,38	0,092	2,991	2,722
H149	3,64	0,097	2,818	2,665
H150	3,96	0,093	2,448	2,348
H151	4,27	0,121	3,106	2,834
H152	4,29	0,116	2,915	2,704
H153	4,07	0,111	2,666	2,727
H154	4,23	0,114	2,903	2,695

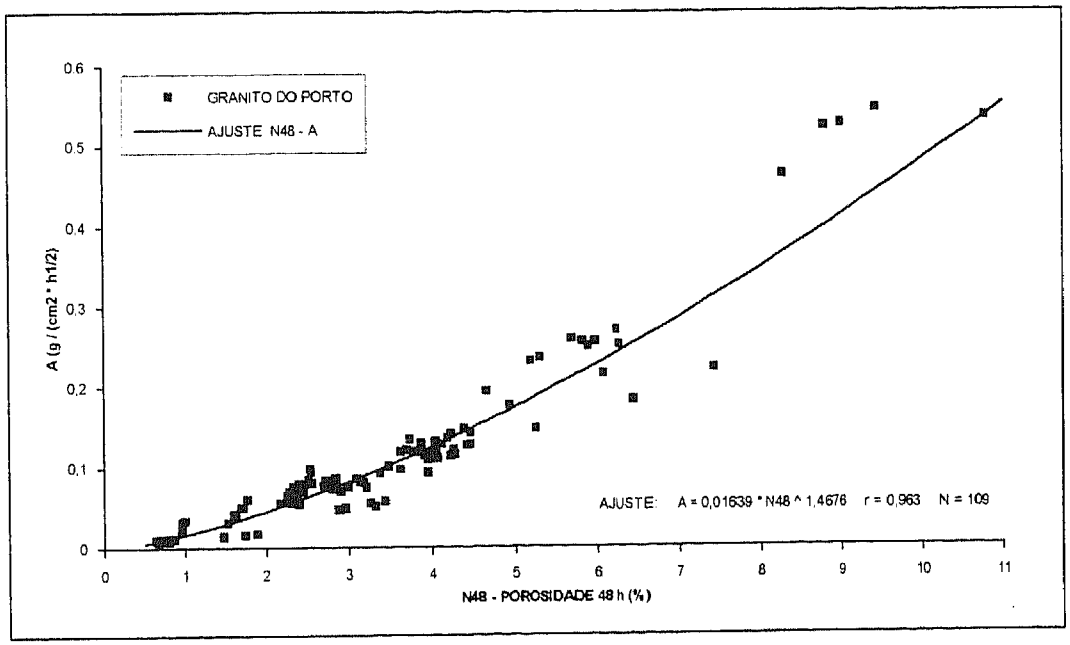

Fig. 4.6 - Correlação entre o aumento de peso por unidade de superfície e unidade de raiz quadrada do tempo (A) e a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) do granito do Porto.

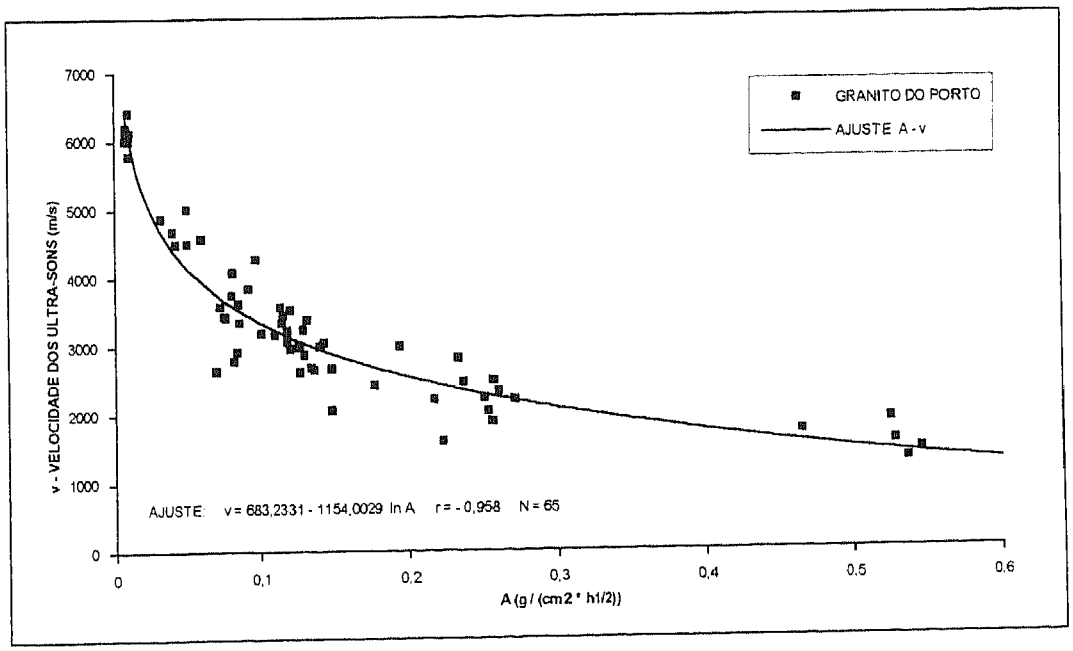

Fig. 4.7 - Correlação entre a velocidade de propagação dos ultra-sons em amostras secas (v) e o aumento de peso por unidade de superfície e unidade de raiz quadrada do tempo (A).

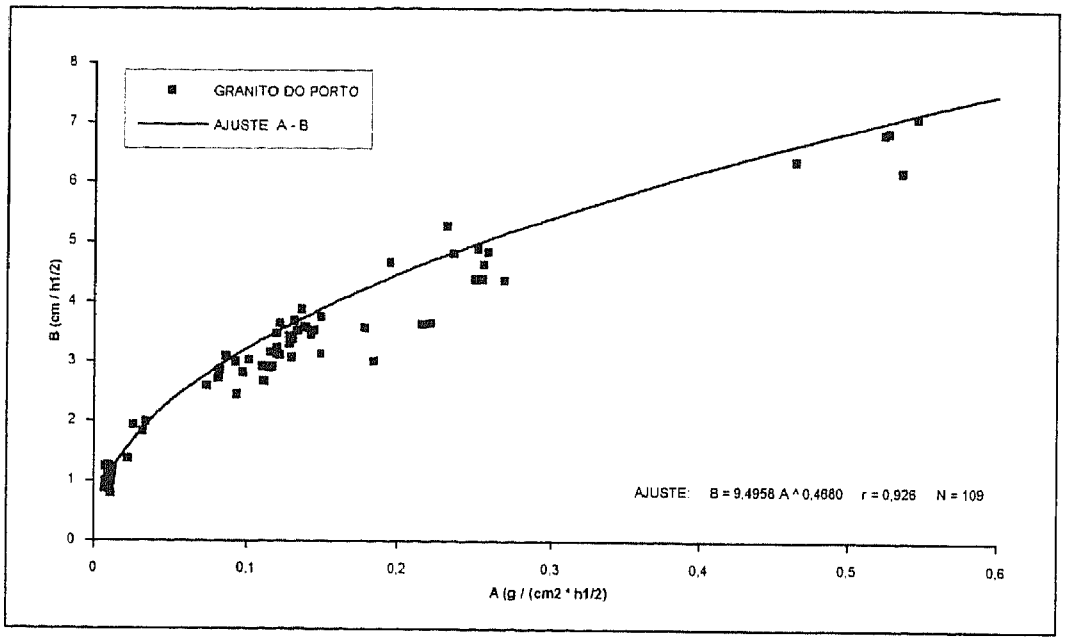

Fig. 4.8 - Correlação entre a progressão da ascensão da franja capilar por unidade da raiz quadrada do tempo (B) e o aumento de peso por unidade de superfície e unidade de raiz quadrada do tempo (A).

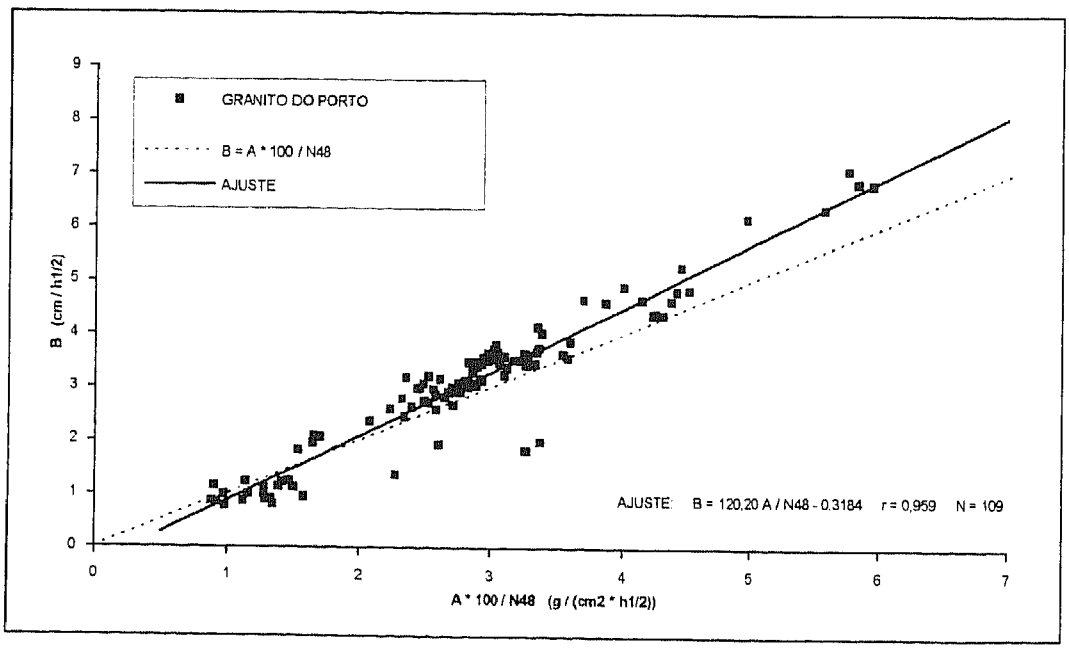

Fig. 4.9 - Correlação entre a progressão da ascensão da franja capilar por unidade da raiz quadrada do tempo (B) e o quociente $100 \times A / N_{48}$.

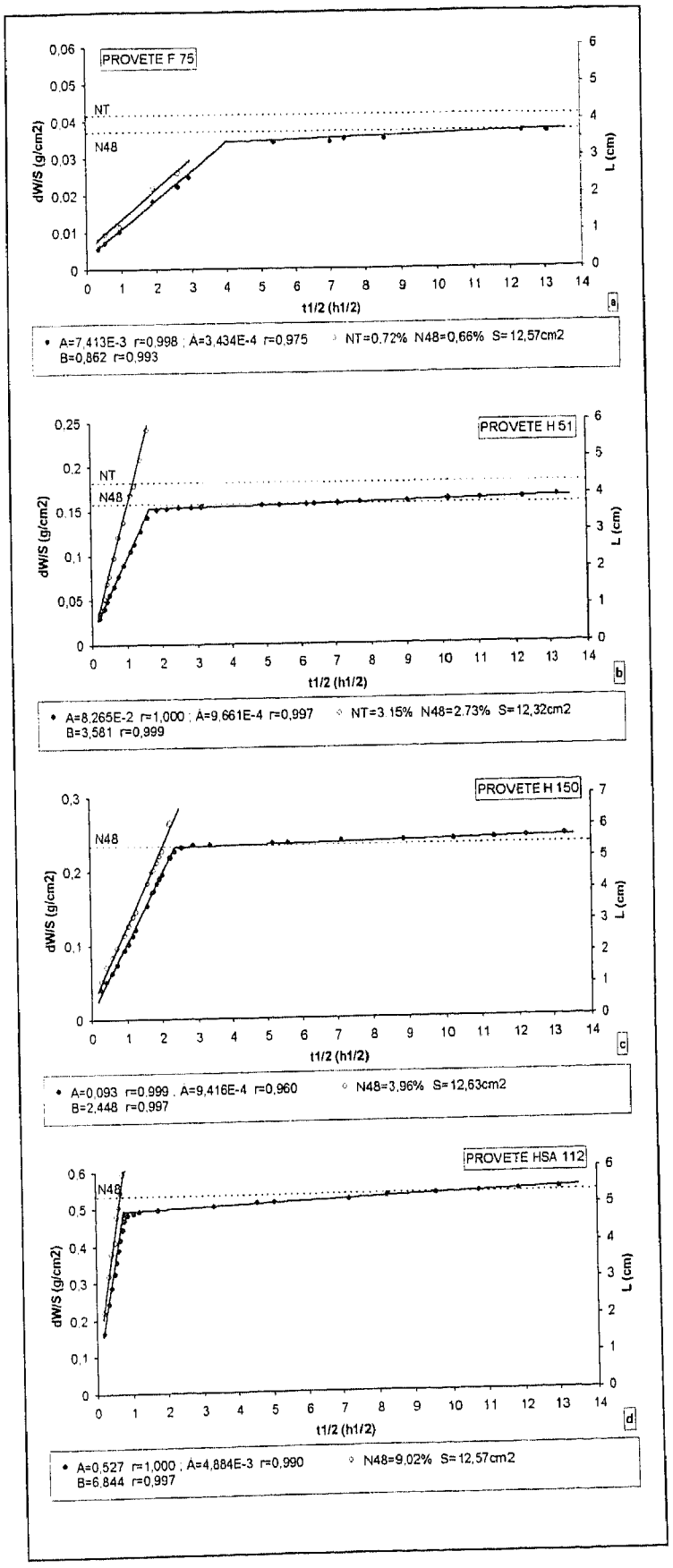

Fig. 4.10-Curvas do ensaio de absorção de água por capilaridade.

De facto, o instante em que a franja capilar atinge o topo dos provetes coincide aproximadamente com o instante em que termina a embebição da rede porosa livremente acessível à água por capilaridade, instante marcado pelo variação de declive da curva de absorção de água, como se pode observar na Fig. 4.10 em que são mostradas as curvas representativas do provete F75 de granito do Porto não meteorizado e dos provetes H51, H150 e HSA112 de granito do Porto com diferentes graus de meteorização. De notar, que no provete F75, a franja capilar não atingiu o topo, facto comum a catorze dos dezoito provetes de granito não meteorizado, uma vez que, só nos quatro provetes com maior porosidade livre às 48 horas ($0,96 \leq N_{48} \leq 1,00\%$) é que a franja capilar atingiu o topo. O maior desvio entre o valor de N_{48} e a porosidade correspondente ao ponto de intersecção dos dois troços da curva de absorção de água regista-se precisamente no provete HSA112 com porosidade mais elevada (Fig. 4.10d), confirmando portanto que relativamente à recta de equação $B=A\times100/N_{48}$ só se registam desvios significativos para valores de N_{48} superiores a 7,0%.

No Quadro 4.6 são apresentados os intervalos de variação, médias e desvios padrão dos coeficientes de capilaridade B e A para as amostras de granito do Porto não meteorizado e meteorizado.

Quadro 4.6 - Resultados estatísticos do ensaio de absorção de água por capilaridade.

		GRANITO DO PORTO NÃO METEORIZADO				GRANITO DO PORTO METEORIZADO	
		INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N	INTERVALO DE VARIAÇÃO	N
B	($cm \times h^{-½}$)	0,797 - 1,988	1,199	0,353	18	0,776 - 7,083	91
A	($g \times cm^{-2} \times h^{-½}$)	0,0074 - 0,0338	0,0138	0,0081	18	0,0131 - 0,546	91

Em relação aos resultados das amostras de granito não meteorizado e, apesar de existir alguma dispersão dos resultados, é nítido o aumento dos coeficientes de capilaridade B e A com a meteorização. Atendendo aos valores apresentados no Quadro 4.3, referidos na bibliografia sobre granitos, os valores dos coeficientes B e A do granito do Porto são da mesma ordem de grandeza. Além disso, a velocidade de progressão da franja capilar, traduzida pelo coeficiente B, é muito elevada no granito meteorizado do Porto, sobretudo se se atender aos valores de N_{48}. Na verdade, o coeficiente B do granito do Porto é igual, ou mesmo superior, aos valores de B apresentados por rochas sedimentares com porosidades livres às 48 horas muito mais elevadas, conforme se pode verificar no Quadro 4.7 (Mertz, 1991; Hammecker, 1993; Alves et al., 1996). Conclui-se assim que a transferência de soluções salinas ao longo da rede porosa das pedras meteorizadas de granito do Porto nos monumentos é muito rápida, apesar dos valores baixos de porosidade.

No que concerne exclusivamente às amostras de granito do Porto recolhidas no Hospital de Santo António, apresentam-se no Quadro 4.8 os resultados dos valores dos coeficientes de capilaridade B e A, referentes aos provetes H44 a H55 da amostra P1, recolhida em paredes interiores do edifício e, considerada como não submetida a qualquer processo de deterioração após a construção do monumento; dos provetes H143 a H149 das amostras P5.145 e P5.146 de pedras afectadas por placas e, dos provetes H150 a H154 das amostras P5.16 e P5.17 de pedras afectadas por desagregação granular.

Em relação aos provetes das paredes interiores, os provetes das pedras afectadas por placas e desagregação granular não apresentam variações substanciais do coeficiente B, o qual já era bastante elevado nas pedras utilizadas, aquando da construção do hospital. Apesar do número reduzido de pedras ensaiadas, os valores de B parecem ser, no entento, maiores nas pedras afectadas por placas do que nas afectadas por desagregação granular.

Quadro 4.7 - Comparação dos valores de N_{48} e do coeficiente de capilaridade B em granitos, grés e calcários.

		N_{48} (%)	B (cm × $h^{-1/2}$)			
			INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N
GRANITO DO PORTO	GRANITO NÃO METEORIZADO	$0,63 \leq N_{48} \leq 1,00$	0,80 - 1,99	1,20	0,35	18
	GRANITO METEORIZADO	$1,48 \leq N_{48} \leq 3,45$	0,78 - 4,66	2,97	0,88	47
		$3,49 \leq N_{48} \leq 4,94$	2,45 - 4,66	3,31	0,43	27
		$5,20 \leq N_{48} \leq 7,46$	3,01 - 5,26	4,24	0,70	12
		$8,31 \leq N_{48} \leq 10,77$	6,18 - 7,08	6,66	0,33	5
GRANITO DE BRAGA (Alves et al., 1996)	GRANITO METEORIZADO	6,10		3,1		
GRANITO DE GONDIZALVES (Alves et al., 1996)	GRANITO METEORIZADO	3,71		3,5		
GRÉS (Mertz, 1991)	FINOS E LIMPOS	14,2		1,74	1,18	
	GROSSEIROS E LIMPOS	10,6		2,78	3,18	
GRÉS (Hammecker, 1993)	OSENBACH	8,29 ± 1,03		1,02		
	GUEBERSCHWIHR	3,31 ± 1,59	0,233 - 0,68			
	DARNEY	15,02 ± 0,98	2,72 - 9,89			
CALCÁRIOS (Hammecker, 1993)	HONTORIA	14,16 ± 0,79		7,09		
	LASPRA	28,05 ± 1,40		2,39		

Quadro 4.8 - Coeficientes de capilaridade B e A de amostras do Hospital de Santo António.

GRANITO DO PORTO	B (cm × $h^{-1/2}$)				A (g × cm^{-2} × $h^{-1/2}$)			
HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO	INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N	INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N
Provetes do interior, não submetidos a deterioração após a construção do monumento (H44 a H55)	2,36 - 4,02	3,24	0,47	12	0,03 - 0,09	0,06	0,02	12
Provetes obtidos em pedras afectadas por placas (H143 a H149)	2,82 - 4,89	3,36	0,67	7	0,09 - 0,25	0,16	0,06	7
Provetes obtidos em pedras afectadas por desagregação granular (H150 a H154)	2,45 - 3,11	2,81	0,23	5	0,09 - 0,12	0,11	0,01	5

Devido ao aumento da porosidade livre às 48 horas nas pedras deterioradas com placas e desagregação granular, relativamente às do interior, não deterioradas, como referido no Capítulo 2, o valor do coeficiente A aumenta substancialmente com a deterioração, sendo em média respectivamente 2,7 e 1,8 vezes maior nas pedras afectadas por placas e por desagregação granular em relação à média das pedras não deterioradas do interior do edifício.

Além disso, os valores dos coeficientes B e A são menores e mais homogéneos nas pedras afectadas por desagregação granular do que nas pedras afectadas por placas, tal como aliás sucede com a porosidade livre às 48 horas, como se mostra no Capítulo 2.

No Quadro 4.9 são apresentados, para os 109 provetes ensaiados, os intervalos de variação, médias e desvios padrão da razão A/A' relativamente a determinados intervalos de N_{48}.

Quadro 4.9 - Variação da razão A/A' com a porosidade livre às 48 horas.

GRANITO DO PORTO	N_{48} (%)	A/A'			
	INTERVALO DE VARIAÇÃO	INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	N
GRANITO NÃO METEORIZADO	$0,63 \leq N_{48} \leq 1,00$	12,2 - 50,6	24,8	9,7	18
GRANITO METEORIZADO	$1,48 \leq N_{48} \leq 3,45$	14,5 - 90,9	55,8	18,3	47
	$3,49 \leq N_{48} \leq 4,94$	67,9 - 129,4	88,6	13,0	27
	$5,20 \leq N_{48} \leq 7,46$	62,3 - 117,8	96,5	14,6	12
	$8,31 \leq N_{48} \leq 10,77$	98,8 - 124,3	109,6	8,8	5

O declive relativo à embebição por capilaridade da rede porosa livre (A) é nitidamente superior ao declive correspondente à reabsorção da porosidade retida (A'). O valor da razão A/A' varia entre 12,2 e 129,4, incluindo-se, deste modo, no intervalo de 10 a 1000, considerado como normal por Mertz (1991). Além do mais, a razão A/A' aumenta significativamente com a porosidade livre às 48 horas, embora exista uma dispersão importante nos resultados.

4.6 . EVAPORAÇÃO

Na evaporação de provetes saturados analisa-se a difusão do vapor de água no ar, fenómeno que é regido pelas leis de difusão de Fick. Nos ensaios de evaporação, o fluxo é unidireccional pelo que as duas leis de Fick podem ser expressas pelas equações (4.21) e (4.22) em que q é o fluxo do vapor de água, expresso em $g \times cm^{-2} \times h^{-1}$, D é o coeficiente de difusão, expresso em $cm^2 \times h^{-1}$ e dC/dx é o gradiente da concentração de vapor de água na direcção x, exprimindo-se em $g \times cm^{-3} \times cm^{-1}$.

$$q = -D \times dC/dx \qquad (4.21)$$

A primeira lei de Fick determina o fluxo de evaporação, quando as moléculas de vapor de água estão submetidas a um gradiente de pressão parcial, não podendo, senão ser aplicada, quando a repartição das moléculas de vapor de água ou o perfil das concentrações são conhecidos em determinado instante.

Como o fluxo de evaporação q é sempre negativo, considerar-se-á, em seguida, apenas o seu valor absoluto, não se tendo em atenção ao seu sinal.

A segunda lei de Fick possibilita a determinação da repartição das moléculas de vapor de água ao longo do tempo e no espaço, durante o processo de difusão, correspondendo a uma equação de conservação da massa, exprimindo-se, no caso de um fluxo unidireccional, pela seguinte expressão:

$$dC/dt = D \times (d^2C/dx^2) \tag{4.22}$$

em que C é a concentração do vapor de água no ar, t o tempo, x o comprimento e D o coeficiente de difusão do vapor de água no ar, calculado pela equação empírica de De Vries e Kruger (4.23):

$$D\ (cm^2 \times s^{-1}) = 0{,}217 \times (P_r / P) \times (T / T_r)^{1{,}88} \tag{4.23}$$

em que P_r é a pressão de referência ($1{,}013 \times 10^5$ Pa), P a pressão atmosférica (Pa), T_r a temperatura absoluta de referência (273,15 °K) e T a temperatura durante o ensaio (°K).

A segunda lei de Fick analisa, pois, a evolução do declive do perfil da concentração em função da distância para um determinado tempo.

A descrição da cinética de evaporação da água contida numa rede porosa complexa, como a das rochas, pode ser analisada, em primeira instância, pelo estudo de modelos simples, de modo a quantificar determinadas grandezas responsáveis pela evaporação das rochas. Partindo deste pressuposto, considera-se a rede porosa de uma rocha como um conjunto de tubos capilares cilíndricos, para os quais a formulação matemática dos movimentos da água e do vapor de água são relativamente simples.

Se se considerar um tubo capilar cheio de água, em que um orifício está em contacto com uma massa de ar com uma pressão parcial de vapor de água p_1, inferior à pressão parcial da massa de ar saturada p_s, o fluxo de evaporação exprime-se pela seguinte equação:

$$q = \kappa \times (p_s - p_1) / h \tag{4.24}$$

em que o factor de evaporação κ, expresso em $g \times Pa^{-1} \times cm^{-1} \times h^{-1}$ é dado pela equação (4.25):

$$\kappa = D / RT \tag{4.25}$$

Em condições isotérmicas, apenas dois parâmetros influenciam o fluxo de evaporação: a humidade relativa (p_w / p_s) e a distância h que separa o nível da água da massa de ar com a humidade relativa considerada.

Nestas condições podem ocorrer duas situações:

1- o nível da água mantém-se constante a uma distância h do orifício superior do tubo, através do qual ocorre a evaporação;

2- o nível da água baixa no tubo durante o ensaio, variando em função do tempo, ou seja, a distância h = f (t).

Na primeira situação, considera-se o nível da água fixo a uma distância h do orifício do tubo. Um regime estacionário é atingido, quando a pressão parcial do vapor de água na massa de ar exterior ao tubo é mantida constante, estabelecendo-se um gradiente linear da pressão parcial do vapor de água (p_w) entre a superfície da água e o orifício do tubo. Dado que para x = 0, se tem p_w = p_1 e, que para x = h se tem p_w = p_s, a variação de p_w é linear do tipo:

$$p_w = (p_s - p_1) \times x / h + p_1 \qquad (4.26)$$

Nesta primeira situação, o fluxo de evaporação q permanece constante ao longo do tempo:

$$q = \kappa \times (p_s - p_1) / h \qquad (4.27)$$

Calculando-se o fluxo de evaporação para distâncias crescentes de h e para determinadas humidades relativas (p_1 / p_s), verifica-se que o valor do fluxo é mais influenciado pelo valor de h do que pela pressão parcial do vapor de água na massa de ar (p_1). Qualquer que seja a distância h considerada e, para diferentes humidades relativas, existe sempre uma razão constante entre os valores do fluxo q. Pelo contrário, para um mesmo valor de humidade relativa, observam-se fortes variações do fluxo de evaporação em função de h, principalmente na proximidade da superfície superior do tubo. O valor de q, calculado pela equação (4.27), é infinito ao nível do orifício do tubo, dado h ser igual a zero. Tal valor não é realista, uma vez que, o fluxo de evaporação é também sempre controlado por outros factores como a agitação do meio (vento), que não obedece às leis de difusão. Quando h = 0, a evaporação dá-se a partir de uma superfície de água livre. Para levantar esta indeterminação, considerando ainda que a pressão parcial do vapor de água em contacto com o orifício do tubo permanece constante, Jouany introduziu, no cálculo de q, um parâmetro suplementar ε_a que depende da agitação do ar:

$$q = \kappa \times (p_s - p_1) / (h + \varepsilon_a) \quad (4.28)$$

Assim, quando h = 0, a equação (4.28) vem igual a:

$$q = \kappa \times (p_s - p_1) \times \alpha \quad (4.29)$$

com α igual a $1/\varepsilon_a$. O parâmetro α depende da agitação do meio, sendo determinado experimentalmente por medição do fluxo de evaporação q_{exp} de uma superfície livre sujeita às mesmas condições de evaporação da água contida no tubo:

$$\alpha = q_{exp} / (\kappa \times (p_s - p_1)) \quad (4.30)$$

O parâmetro ε_a expressa-se por um comprimento, correspondendo à altura limite acima da qual o valor de p_1 se mantém constante. Hammecker (1993) calculou os fluxos de evaporação a partir da equação (4.28), para uma humidade relativa de 30% ($p_1 / p_s = 0,3$) e para diferentes valores de ε_a. Para um tubo de 0,1 m, verificou que, desde que $\varepsilon_a > 0,01$ m, o fluxo de evaporação q não varia ou quase não varia em função de h. Concluiu pois, que a agitação do ar acima do tubo tinha uma importância primordial no controlo do fluxo de evaporação.

Na segunda situação, a altura h é função do tempo. O fluxo de evaporação q pode também ser exprimido como uma variação da massa m por unidade de superfície S em função do tempo:

$$q = dm/dt \times (1/S) \quad (4.31)$$

Supondo que a variação da altura h da água num tubo cilíndrico durante a evaporação corresponde a uma sequência de regimes estacionários, isto é, para cada altura, o gradiente de pressão parcial do vapor de água é constante e, supondo ainda que no instante t_0 o tubo está cheio de água e o valor de x_0 é igual a zero, o valor de h é dado pela expressão:

$$h = -\varepsilon_a + (\varepsilon_a^2 + 2\times(\kappa / \rho)\times(p_s - p_1)\times(t - t_0))^{1/2} \quad (4.32)$$

em que ρ é a massa volúmica da mistura de ar e vapor de água ($g\times cm^{-3}$).

Sob o ponto de vista puramente teórico, ou seja, não atendendo ao parâmetro ε_a, a cinética de retracção do menisco, desde o orifício do tubo em direcção ao interior, é função da raiz quadrada do tempo, logo que não haja novo fornecimento de água ao tubo:

$$h = (2\times(\kappa / \rho)\times(p_s - p_1)^{1/2} \times t^{1/2} \quad (4.33)$$

A equação (4.32) traduz uma lei parabólica comum aos fenómenos de difusão. Sob condições reais, existe obrigatoriamente um parâmetro ε_a dependente da velocidade de homogeneização do ar acima do tubo. A variação de h em função do tempo depende portanto fortemente da razão entre os valores de ε_a e de $2\times(\kappa/\rho)\times(p_s-p_1)\times t$. Expressando-se ε_a como uma altura, a razão h/ε_a é que determina a evolução desta função.

Quanto mais homogeneizado fôr o ar acima do tubo, menor é o valor de ε_a e, mais próxima das condições teóricas se realiza a evaporação, variando h em função da raiz quadrada do tempo. As condições sob as quais se efectuam os ensaios de evaporação apresentam, normalmente, valores de ε_a suficientemente pequenos, de modo a que a cinética da evaporação obedeça a uma relação do tipo $h = \text{constante}\times t^{1/2}$. Derivando a variação de h em relação ao tempo, considerarando que no instante $t = t_0$, $x_0 = 0$ e, que o ar acima do tubo está bem homogeneizado ($h >> \varepsilon_a$), obtém-se a seguinte expressão do fluxo de evaporação:

$$q = dh/dt = (\kappa \times (p_s - p_1) / (2\,\rho\, t))^{1/2} \qquad (4.34)$$

O fluxo de evaporação é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo, sendo forte no início do ensaio, baixa rapidamente, tendendo para zero quando o tempo tende para infinito. Em tubos de comprimento finito l, q anula-se quando h = l. Hammecker (1993) verificou que a variação do fluxo de evaporação, em função do tempo, depende fortemente da humidade relativa do ar ambiente (p_w / p_s).

A quantificação do fluxo de evaporação q permite a previsão das condições e velocidade de secagem de um tubo sob determinadas condições externas de humidade relativa, de temperatura e do parâmetro ε_a. De realçar, que as dimensões do tubo (diâmetro ou altura) não intervêm nas equações, uma vez que na lei de Fick, tal como é apresentada na equação (4.34), estes parâmetros são considerados como desprezáveis. No entanto, em tubos com diâmetros na ordem do centímetro ou decímetro, os resultados experimentais afastam-se significativamente dos previstos nos cálculos. A explicação para esta discrepância de resultados deve-se à crescente facilidade de penetração do vento com o aumento do diâmetro dos tubos, perturbando o gradiente de pressão parcial do vapor de água.

Realizaram-se ensaios de evaporação em dezasseis provetes cilíndricos de 4 cm de diâmetro e 6 cm de altura de granito do Porto, recolhidos no Hospital de Santo António. Os ensaios efectuaram-se nos provetes H44, H45, H51 e H52, obtidos de pedras de paredes interiores do edifício, não deterioradas, após a sua construção e, em provetes obtidos de pedras da fachada Este,

afectadas por placas (provetes H145 e H146) e/ou desagregação granular (provetes H143, H144 e H147 a H154).

Os provetes foram previamente submetidos a embebição e imersão de água desionizada durante 48 horas, apresentando então uma saturação hídrica de 100% relativamente à porosidade livre acessível à água (N_{48}). Os ensaios de evaporação realizaram-se em recipientes hermeticamente fechados, sob uma temperatura de 20 °C e humidade relativa de 75%, graças à presença de uma solução aquosa sobressaturada de NaCl puro. De facto, o controlo da humidade relativa é mantido pelo excesso de NaCl, que não diminui a humidade relativa do ar em relação a uma solução saturada do mesmo sal. Além disso, o excesso de sal permite manter a humidade relativa do recipiente durante a fase de secagem dos provetes, apesar da consequente libertação de vapor de água. Uma das bases de cada provete constitui a superfície por onde se realiza a evaporação, envolvendo-se, as restantes superfícies do cilindro, com uma película aderente de polietileno sem PVC que evita qualquer perda de vapor de água.

A primeira lei de Fick (equação 4.21) mostra que a velocidade de difusão do vapor de água, durante a fase de evaporação, depende do gradiente da concentração e do coeficiente de difusão D, o qual é tanto maior quanto maior a temperatura. Recorrendo à expressão empírica de D, formulada por De Vries e Kruger (equação 4.23) e, para uma pressão de 1 atm (P = 1 atm = 1,013 bar = 1,013× 10^5 Pa = P_r), verifica-se que a variação de D com a temperatura é quase linear, sendo o "declive" muito fraco. Com efeito, a variação do coeficiente de difusão D, para oscilações de temperatura de ± 5 °C em torno da temperatura de 20 °C ($D_{20°C}$ = 0,2478 $cm^2 \times s^{-1}$), é muito pequena, estando compreendida entre ± 3,2% (0,2399 $cm^2 \times s^{-1} \leq D \leq$ 0,2558 $cm^2 \times s^{-1}$). As condições de temperatura do laboratório e as pequenas variações de temperatura, que inevitavelmente ocorreram enquanto se efectuavam os ensaios de evaporação, tiveram, portanto, uma influência que se pode considerar como desprezável no valor do coeficiente de difusão D.

Os provetes, após a embebição e imersão durante 48 horas em água, são pesados e imediatamente envolvidos por uma película aderente de polietileno sem PVC (exceptuando uma das bases) e inseridos num recipiente hermeticamente fechado e com humidade relativa de 75% controlada por uma solução aquosa sobressaturada em NaCl. Durante o ensaio, são registados o peso e o instante da medição, até se obter peso constante durante pelo menos 48 horas consecutivas.

O ensaio pode ser traduzido pela curva da perda de peso por unidade de superfície (dW/S) em função do tempo (t). Na Fig. 4.11 são apresentadas as curvas dW/S(t) dos provetes H45, H145 e H153. As curvas assim obtidas podem ser divididas em três segmentos distintos, designados por 1, 2 e 3 na Fig. 4.11:

1 - um primeiro segmento de recta de forte declive que corresponde a um período no qual o fluxo de evaporação do vapor de água q é constante;

2 - um segmento intermédio curvo em que há uma diminuição progressiva do valor de q;

3 - um segundo segmento rectilíneo com fluxo de evaporação constante, mas de declive muito inferior ao do segmento inicial recto.

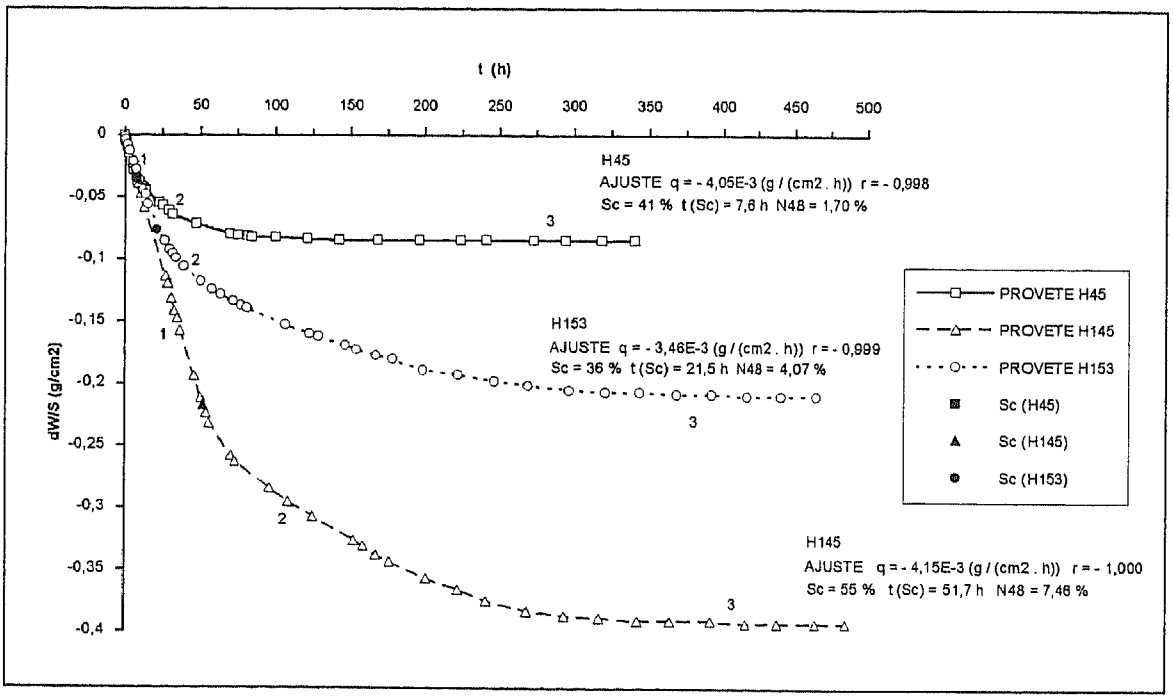

Fig. 4.11 - Ensaio de evaporação dos provetes H45, H145 e H153 - curvas da perda de peso por unidade de superfície, em função do tempo.

No primeiro segmento de fluxo de evaporação constante, a evaporação dá-se na superfície do provete, sendo nulo o valor de h. Esta primeira fase de dessaturação sob fluxo constante mantém-se até se atingir uma saturação hídrica (s) designada por saturação crítica (Sc). A partir do instante t(Sc) em que se atinge a saturação crítica, o valor de h é diferente de zero e varia com o tempo, ou seja, a evaporação deixa de se realizar na superfície do provete, passando a efectuar-se no seu interior. Nesta segunda fase, a quantidade de vapor de água libertada por evaporação é superior à quantidade de água que o provete consegue fornecer em direcção à superfície. Atingida a saturação crítica, a superfície do provete deixa de permanecer molhada, passando a estar seca. Abaixo da superfície de evaporação, o provete mantém-se saturado.

No Quadro 4.10 são apresentados, para os dezasseis provetes ensaiados, os resultados do fluxo de evaporação constante q, relativo ao primeiro segmento da curva de evaporação dW/S(t); da saturação crítica Sc e, do instante t(Sc) em que a saturação crítica é atingida. São ainda apresentados, para cada um dos provetes, os valores da porosidade livre às 48 horas (N_{48}) e dos

coeficientes de capilaridade B e A. O cálculo de q corresponde ao declive da recta ajustada pelo método dos míminos quadrados aos resultados de dW/S e de t.

Quadro 4.10 - Resultados dos ensaios de evaporação em dezasseis provetes de granito do Porto, recolhidos no Hospital de Santo António.

PROVETE	N_{48} (%)	B ($cm \times h^{-1/2}$)	A ($g \times cm^{-2} \times h^{-1/2}$)	q ($g \times cm^{-2} \times h^{-1}$)	Sc (%)	t(Sc) (h)
H44	1,72	3,473	0,050	- 0,00377	39	7,6
H45	1,70	3,546	0,050	- 0,00405	41	7,6
H51	2,73	3,581	0,083	- 0,00494	41	11,6
H52	2,84	3,502	0,085	- 0,00527	42	10,7
H143	6,47	3,010	0,183	- 0,00312	38	40,3
H144	5,27	3,123	0,148	- 0,00425	44	27,5
H145	7,46	3,640	0,222	- 0,00415	55	51,7
H146	6,29	4,889	0,252	- 0,00422	53	39,6
H147	4,48	3,062	0,128	- 0,00480	31	15,3
H148	3,38	2,991	0,092	- 0,00411	37	14,8
H149	3,64	2,818	0,097	- 0,00387	41	17,8
H150	3,96	2,448	0,093	- 0,00263	29	20,2
H151	4,27	3,106	0,121	- 0,00340	35	21,2
H152	4,29	2,915	0,116	- 0,00414	40	19,5
H153	4,07	2,666	0,111	- 0,00346	36	21,5
H154	4,23	2,903	0,114	- 0,00387	38	18,9

A análise estatística entre cada par de grandezas apresentadas no Quadro 4.10, mostra que há apenas correlações significativas entre t(Sc) e N_{48} (logarítmica positiva) e entre t(Sc) e A (potencial positiva). A correlação entre B e Sc é exponencial positiva, mas o coeficiente de correlação é relativamente baixo (r = 0,759). As expressões destas três correlações são apresentadas no Quadro 4.11, estando representadas nas Fig. 4.12 e 4.13 as variações de N_{48} e de A em função de t(Sc). Verifica-se que t(Sc) é mais sensível para valores mais elevados de N_{48} correspondentes à rocha mais meteorizada. Contrariamente ao que sucede com os grés e calcários estudados por Hammecker (1993), no granito do Porto não se verifica a existência de uma boa correlação negativa entre t(Sc) e Sc, mas apenas a ausência de qualquer correlação significativa entre estes dois parâmetros (r = 0,585) (Fig.4.14).

Quadro 4.11 - Correlações de N48 e de A em função de t(Sc) e de B em função de Sc.

CORRELAÇÕES	r	N
$N_{48} = -4,1124 + 2,8302 \times \ln t(Sc)$	+ 0,978	16
$A = 0,01159\, t(Sc)^{0,7701}$	+ 0,950	16
$B = 1,5458 \times 1,0183^{Sc}$	+ 0,759	16

O valor do fluxo de evaporação não apresenta grande variação, apesar da porosidade livre dos provetes variar de 1,70 a 7,46%. Comparando com os valores de q dos grés e calcários

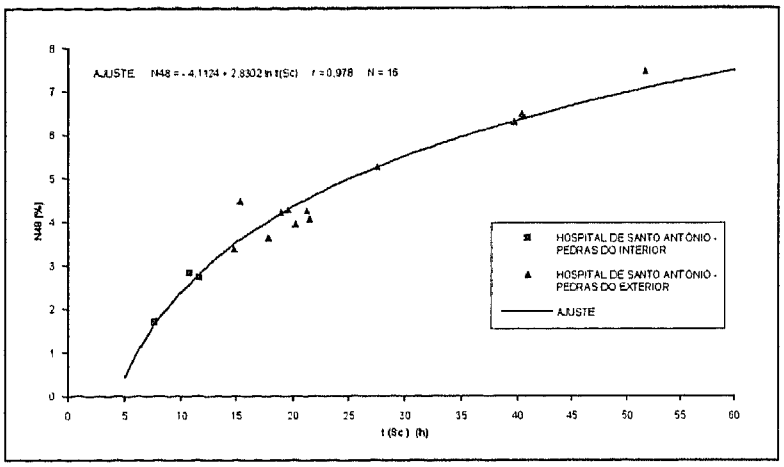

Fig. 4.12 - Provetes do Hospital de Santo António - variação de N_{48} em função de t(Sc).

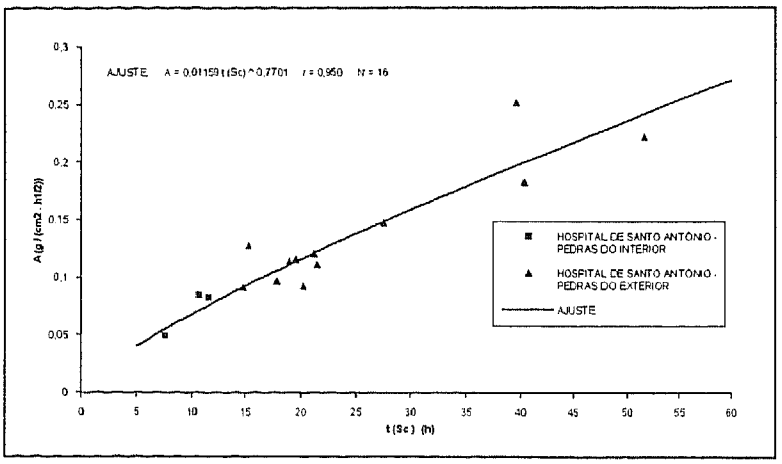

Fig. 4.13 - Provetes do Hospital de Santo António - variação de A em função de t(Sc).

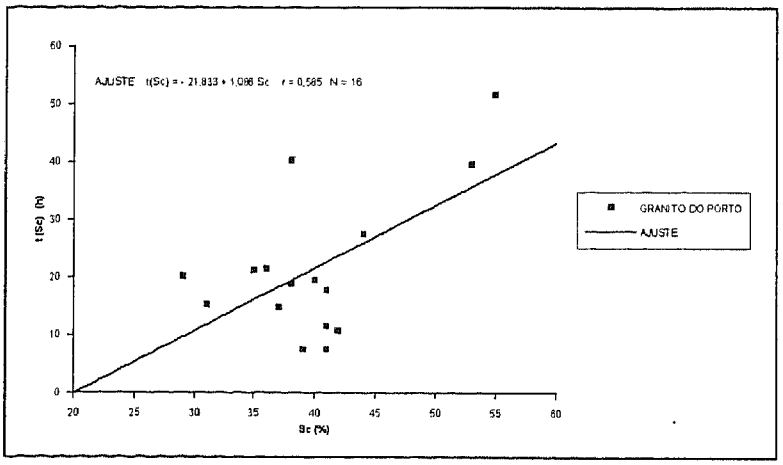

Fig. 4.14 - Provetes do Hospital de Santo António - variação de t(Sc) em função de Sc.

apresentados por Hammecker (1993), os valores de q, obtidos nos provetes de granito do Porto, são da mesma ordem de grandeza ou maiores, apesar de os valores da porosidade serem muito baixos relativamente aos dos das rochas sedimentares referidas. Atendendo, ainda, a que a maior parte dos fluxos de evaporação dos grés e calcários estudados por Hammecker (1993) foram obtidos sob uma humidade relativa de 33% que, no caso do grés de Strangenberg, permitiu a obtenção de fluxos cerca de três vezes superiores aos obtidos sob uma humidade relativa de 75% (médias de 0,00569 ± 0,00053 $g \times cm^{-2} \times h^{-1}$ e de 0,00190 ± 0,00030 $g \times cm^{-2} \times h^{-1}$, respectivamente), pode concluir-se que os fluxos de evaporação obtidos nos provetes de granito do Porto sob humidade relativa de 75% são muito elevados em termos absolutos.

No Quadro 4.12 são apresentadas as médias e os desvios padrão de q, Sc, t(Sc) e v* para os diferentes tipos de provetes obtidos no Hospital de Santo António, em que v*, expressa em $\% \times h^{-1}$, é a velocidade de dessaturação que traduz a proporção de volume poroso drenado por unidade de tempo durante a primeira fase do ensaio sob fluxo de evaporação constante, sendo calculada pela seguinte expressão:

$$v^* = (100 - Sc) / t(Sc) \qquad (4.35)$$

Quadro 4.12 - Médias e desvios padrão de q, Sc, t(Sc) e v* para cada tipo de provetes.

GRANITO DO PORTO		MÉDIA ± DESVIO PADRÃO			
PROVETES RECOLHIDOS NO HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO		q ($g \times cm^{-2} \times h^{-1}$)	Sc (%)	t(Sc) (h)	v* ($\% \times h^{-1}$)
PROVETES DE PEDRAS DO INTERIOR DO EDIFÍCIO	H44, H45, H51, H52	- 0,00451 ± 0,00062	40,8 ± 1,1	9,4 ± 1,8	6,58 ± 1,33
PROVETES NÃO SUPERFICIAIS AFECTADOS POR DESAGREGAÇÃO GRANULAR	H144, H148, H149, H152, H154	- 0,00405 ± 0,00015	40,0 ± 2,4	19,7 ± 4,2	3,19 ± 0,71
PROVETES SUPERFICIAIS AFECTADOS POR DESAGREGAÇÃO GRANULAR	H143, H147, H150, H151, H153	- 0,00348 ± 0,00072	33,8 ± 3,3	23,7 ± 8,6	3,12 ± 0,96
PROVETES COM PLACAS	H145, H146	- 0,00418 ± 0,00004	54,0 ± 1,0	45,6 ± 6,0	1,03 ± 0,16

Os resultados confirmam que os valores de q são idênticos em todos os tipos de provetes. Nos provetes das pedras do interior do monumento, meteorizadas na pedreira, mas não deterioradas após a construção do hospital, bem como nos provetes não superficiais e superficiais das pedras afectadas por desagregação granular, os valores de Sc são inferiores a 50%, pelo que o vapor de água é, na sua maior parte, evaporado na superfície dos provetes, atingindo-se as maiores proporções nos provetes exteriores das pedras afectadas por desagregação granular. Contrariamente, os provetes com placas apresentam valores de Sc maiores que 50%, pelo que o vapor de água é evaporado, na sua maior parte, no interior da rede porosa, conduzindo à cristalização do gesso no interior das pedras e à génese desta patologia. De facto, as características físicas e petrofísicas mais contrastantes das pedras afectadas por placas, relativamente às

características das pedras afectadas por desagregação granular, interferem no local de evaporação do vapor de água e, consequentemente no da cristalização dos sais e sobretudo do gesso nas placas, concentrando-se a uma determinada profundidade paralelamente à superfície da pedra. O comportamento dos provetes com placas é igualmente diferente em relação ao dos restantes provetes no que se refere à duração da primeira fase do ensaio sob fluxo de evaporação q constante. A evaporação do vapor de água na superfície dos provetes com placas, apesar de ser em menor proporção do que nos restantes provetes, prolonga-se, todavia, por um período de tempo maior. Devido a estas características de Sc e t(Sc), os provetes com placas apresentam velocidade de dessaturação v* cerca de 3,0 vezes menor que a dos provetes exteriores e interiores das pedras afectadas por desagregação granular e cerca de 6,4 vezes menor que a dos provetes do interior do hospital. A cinética de dessaturação é, assim, bastante mais lenta nas pedras com placas, quando comparada com a das pedras afectadas por desagregação granular. É importante, contudo, realçar que a cinética de dessaturação das placas, embora menor que a dos outros provetes, é cerca de 5,5 vezes maior que a média de v* obtida nos grés e calcários estudados por Hammecker (1993). Estes resultados parecem reflectir as características da rede porosa dos granitos meteorizados, essencialmente unimodal, bem interconectada e do tipo fissural, possibilitando a rápida transferência das soluções em direcção à superfície de evaporação (valores elevados do coeficiente de capilaridade B), permitindo fornecer a quantidade de água necessária para manter a superfície de evaporação saturada bem como obter fluxos de evaporação constantes e muito elevados durante a primeira fase do ensaio de evaporação. Além disso, estes resultados parecem resultar das características da porometria das pedras com placas, uma vez que a maior percentagem de macroporos, obtida com o porosímetro de mercúrio na amostra P5.20, comparativamente à amostra P1 de onde foram retirados os provetes do interior do hospital, deve aumentar a proporção de vapor de água evaporado no interior da rede porosa e, principalmente, nos macroporos. Estes resultados estão, portanto, de acordo com os processos de formação atribuídos às placas e à desagregação granular, referidos no Capítulo 3 com base nas características macroscópicas e mineralógicas dos dois tipos de patologias, revelando a importância das características do meio poroso na cinética da transferência das soluções salinas na rede porosa e da cinética de dessaturação por evaporação das soluções salinas no interior ou na superfície das pedras.

4.7 - PERMEABILIDADE

A permeabilidade de um corpo poroso é uma propriedade de transporte que permite descrever a facilidade com que um fluido newtoniano sob pressão circula através do meio poroso. A permeabilidade de uma rocha depende das suas propriedades texturais intrínsecas, sendo igualmente influenciada pelas condições exteriores como as pressões aplicadas ou a natureza do fluido. Com efeito, a permeabilidade é mais fortemente influenciada pela dimensão dos raios de acesso aos poros e pelos graus de interligação e homogeneidade do meio poroso do que pelo valor

absoluto da porosidade. Segundo Mertz (1991), a permeabilidade não tem significado se se não precisarem as condições experimentais. Adianta que as permeabilidades de diferentes rochas, relativamente a um determinado fluido, só são comparáveis, quando realizadas sob as mesmas condições de pressão.

A permeabilidade (K) de um meio poroso atravessado por um fluido newtoniano é calculada pela lei de Darcy (expressão 4.36), em que o caudal (Q) por unidade da superfície (S) perpendicular ao fluxo é directamente proporcional à perda de carga no corpo poroso ($\Delta P/x$) e à permeabilidade (K) e, inversamente proporcional à viscosidade dinâmica (η) do fluido:

$$Q = K S \Delta P / \eta x \qquad (4.36)$$

em que ΔP é o gradiente de pressão (ΔP = pressão do fluido a montante - pressão do fluido a jusante) e x o comprimento da amostra atravessada. A permeabilidade tem a dimensão de uma superfície, expressando-se habitualmente em darcy (1 D = 0,987 μm^2) ou em milidarcy (1mD $\approx 10^{-15}$ m^2).

A lei de Darcy só é no entanto válida sob determinadas condições:

- o escoamento tem de ser em regime monofásico e laminar, isto é, em presença de um único fluido ou da mistura de dois ou mais fluidos perfeitamente miscíveis e, unidireccional com velocidade constante em qualquer ponto da rede porosa;
- inexistência de interacções físico-químicas entre o sólido e o fluido (adsorção do fluido, dissolução do sólido, entre outras).

Nos ensaios de permeabilidade ao azoto desprezaram-se as correcções introduzidas por Knudsen e Klinkenberg, relacionadas com o movimento não nulo dos gases ao longo das paredes de um meio poroso. Estas correcções introduzem pequenos desvios considerados desprezáveis, tendo em atenção os valores de permeabilidade encontrados para as amostras de granito do Porto, à semelhança, aliás, do que sucedera nos grés e calcários estudados por Mertz (1991) e Hammecker (1993). Além disso, como a pressão de jusante é muito pequena, o valor de ΔP é considerado mais ou menos igual ao valor da pressão do fluido a montante.

O escoamento laminar está geralmente associado a velocidades baixas de fluidos viscosos. Atendendo à irregularidade das redes porosas reais das amostras (alargamentos, estrangulamentos e tortuosidade), o escoamento laminar só é possível para gradientes de pressão tanto mais baixos quanto maior a heterogeneidade da rede porosa. O número de Reynolds (Re) dado pela expressão (4.37) determina a natureza do escoamento do fluido.

$$Re = \rho K^{3/2} \Delta P / \eta^2 \times N_T \quad (4.37)$$

em que ρ é a massa volúmica do fluido (ρ_{azoto} = 1,293 kg×m^{-3}) e N_T a porosidade total da amostra.

Em condutas cilíndricas de paredes lisas, a passagem de um escoamento laminar para turbulento reflecte-se por um valor de Re da ordem de 2000. Para que a lei de Darcy possa ser aplicável, o valor de Re deve ser compatível com um escoamento laminar. Num meio poroso natural, o regime de escoamento é considerado como laminar quando a energia cinética do fluido em movimento é desprezável em relação à energia de viscosidade, correspondendo a um valor de Re muito inferior a 1.

Os ensaios de determinação da permeabilidade devem ser conduzidos sob condições de pressão que se traduzam em deformações do meio poroso no domínio elástico. Mertz (1991) verificou que o valor da permeabilidade é independente do gradiente da pressão de fluido, praticamente independente da pressão de fluido (PF), estando ligado ao valor da pressão efectiva PE igual à diferença entre a pressão confinante (PC) e a pressão do fluido.

Permeabilidades ao azoto foram calculadas em vinte e três provetes cilíndricos (T1, T2, T3, T6, H44, H46, H49, H50, H53, F74, F75, F77, F78, F79, D82, D83, D84, D85, D88, D89, D90, F97 e F105) para diferentes valores de PF, mas com PE igual a 0,2 bar. Em todos os provetes à excepção dos provetes H44, H46, H49, H50 e H53 as permeabilidades foram determinadas nos dois sentidos. Nos provetes H46 e T1 determinaram-se também as permeabilidades em função de PF, sob pressões efectivas de 0,3, 1,0 e 4,0 bares, tendo-se verificado uma tendência para a diminuição da permeabilidade com o aumento da pressão efectiva, apesar da grande dispersão de resultados.

Na Fig. 4.15 apresenta-se a variação da permeabilidade em função de PF para PE de 0,2 bar. A figura mostra que as permeabilidades são muito menores nos provetes de rocha sã F74, F75, F97 e F105 do que nos provetes de rocha meteorizada T1, T2, T3 e D89. Há uma tendência geral para o aumento da permeabilidade com a porosidade total, embora os provetes D89 e T3 apresentem, respectivamente, maiores permeabilidades que os provetes T2 e T1 mais porosos. Verifica-se igualmente que a permeabilidade diminui, em cada provete, com o aumento das pressões aplicadas, existindo maiores variações para os valores mais baixos de PC. Com o aumento das pressões aplicadas, a permeabilidade tende a estabilizar não só a nível de cada provete mas considerando o conjunto dos provetes de granito meteorizado.

Na Fig. 4.16 são apresentados os valores da permeabilidade em função de PF em cinco provetes da amostra P1, recolhida numa parede interior do Hospital de Santo António. As

permeabilidades dos provetes H44, H46 e H49, resultantes da mesma pedra, são idênticas e menores que as dos provetes H50 e H53, resultantes de uma outra pedra. O ensaio de permeabilidade permite, assim, confirmar os diferentes graus de meteorização, herdados da pedreira, das pedras utilizadas, aquando da construção do monumento.

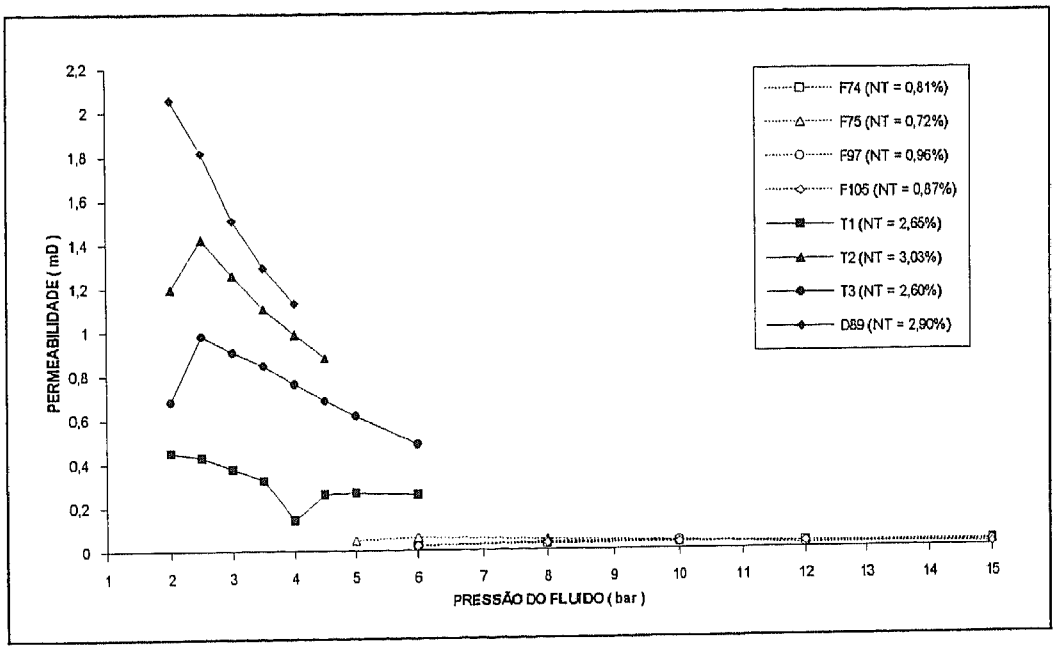

Fig. 4.15 - Variação da permeabilidade em função de PF, sob PE de 0,2 bar, em provetes de rocha sã e meteorizada de granito do Porto.

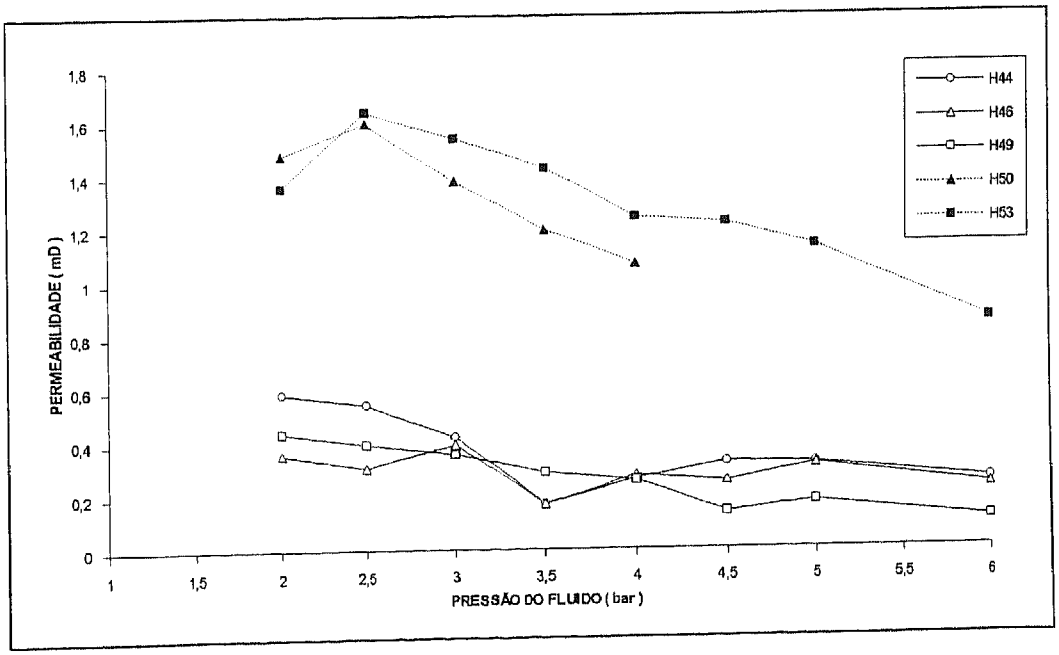

Fig. 4.16 - Variação da permeabilidade em função de PF sob PE de 0,2 bar nos provetes H44, H46, H49, H50 e H53 da amostra P1, recolhida numa parede interior do Hospital de Santo António.

4.8 - CONCLUSÕES

A porosidade total é muito baixa no granito são (N_T < 1,15%). O meio poroso é constituído por uma microporosidade associada principalmente à moscovitização tardi-a pós-magmática da plagioclase e por uma rede porosa formada por microfissuras muito finas e essencialmente rectilíneas. A porosidade aumenta com a meteorização, atingindo a porosidade livre às 48 horas (N_{48}) valores próximos de 11% nas amostras de rocha mais meteorizada. Em relação ao granito são, o meio poroso do granito meteorizado é formado por uma rede mais densa e ramificada de microfissuras mais largas e, por uma microporosidade associada à caulinização e gibsitização da plagioclase, biotite, moscovite e microclina.

Quer no granito são quer no meteorizado, o meio poroso é bem interligado, apresentando valores médios muito elevados e praticamente constantes do coeficiente de Hirschwald (87%). A porosidade livre às 48 horas por embebição em água é portanto largamente dominante relativamente à porosidade retida. A distribuição dos raios dos acessos aos poros é bimodal no granito do Porto são e unimodal no granito meteorizado. Com a meteorização verifica-se um aumento da dimensão da classe principal dos raios dos acessos aos poros (0,09 a 0,20 μm no granito são e 0,25 a 0,65 μm no granito meteorizado) e uma maior concentração das dimensões destes em torno de uma classe principal. A microporosidade é francamente dominante relativamente à macroporosidade tanto na granito são como no meteorizado.

O coeficiente de capilaridade B é muito elevado no granito meteorizado, pelo que a velocidade de transferência capilar de soluções no granito é muito rápida, aumentando, tal como o coeficiente de capilaridade A, com a meteorização. O ensaio de absorção de água por capilaridade mostra que, excluindo amostras com valor de N_{48} superior a 7%, o comportamento do granito meteorizado não se afasta significativamente do de um material poroso perfeitamente homogéneo com uma porometria unimodal, igualmente distribuída ao longo dos provetes.

As permeabilidades ao azoto são baixas nos granitos são e meteorizado, diminuem com o aumento das pressões aplicadas, tendendo a estabilizar para pressões elevadas, verificando-se uma tendência geral para o aumento da permeabilidade com a porosidade total.

No que concerne aos provetes obtidos no Hospital de Santo António, tanto os provetes das paredes interiores como os das pedras afectadas por placas e desagregação granular não apresentam variações substanciais do coeficiente de capilaridade B e do fluxo de evaporação constante q, os quais já eram bastante elevados nas pedras utilizadas, aquando da construção do hospital. No entanto, os valores dos coeficientes B e A são menores e mais homogéneos nas pedras afectadas por desagregação granular do que nas pedras afectadas por placas, tal como aliás sucede

com a porosidade livre às 48 horas. Nos provetes com placas, a maior parte do vapor de água é evaporado no interior do meio poroso, contrariamente ao que sucede nos restantes provetes. Além disso, como o intervalo de tempo, durante o qual a evaporação se realiza na superfície dos provetes, é maior nos provetes com placas do que nos restantes, a cinética de dessaturação dos provetes com placas é 3,0 vezes menor do que a dos provetes exteriores ou interiores das pedras afectadas por desagregação granular e, cerca de 6,4 vezes menor que a dos provetes das pedras retiradas de paredes interiores do hospital, não deterioradas após a construção. Estes resultados parecem reflectir as características da rede porosa dos granitos meteorizados, essencialmente unimodal, bem interconectada e do tipo fissural, possibilitando a rápida transferência das soluções em direcção à superfície de evaporação (valores elevados do coeficiente de capilaridade B), permitindo fornecer a quantidade de água necessária para manter a superfície de evaporação saturada bem como obter fluxos de evaporação constantes e muito elevados durante a primeira fase de evaporação. Os resultados dos provetes com placas parecem traduzir também as características da rede porosa das placas, caracterizada por uma maior percentagem de macroporos, aumentando a proporção de vapor de água evaporado no interior da rede porosa.

A rede porosa da argamassa de cimento Portland revela uma distribuição trimodal dos raios dos acessos aos poros, apresentando três classes principais com dimensões inferiores ou iguais a 0,15 μm, a mais importante das quais corresponde a raios dos acessos inferiores a 0,00375 μm. Atendendo ao facto de a argamassa apresentar uma porosidade total muito superior à de qualquer amostra de granito do Porto utilizada nos monumentos da cidade, o valor absoluto da microporosidade é elevado (11%). Durante a fase de evaporação e, em virtude de serem mais porosas e possuírem um meio poroso com porometria mais fina, as argamassas de cimento Portland desempenham o papel de reservatórios de água, permanecendo mais tempo húmidas do que as pedras de granito do Porto adjacentes, originando-se um fluxo de água no sentido da argamassa de cimento Portland para as pedras adjacentes de granito. Através deste fluxo, as argamassas de cimento Portland fornecem sobretudo os iões alcalinos Na^+ e K^+ que se combinam com os iões SO_4^{2-}, NO_3^- e CO_3^{2-}, formando, no Hospital de Santo António, sais solúveis como a thenardite, glauberite, singenite e soda niter. As características do meio poroso das argamassas de cimento Portland permitem portanto explicar o aumento da intensidade da desagregação granular das pedras de granito junto ao contacto com as juntas, devido à cristalização de sais solúveis alcalinos no interior da rede porosa do granito.

CAPÍTULO 5

IMPACTE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

5.1 - INTRODUÇÃO

A principal prioridade das normas de regulamentação da poluição do ar tem sido a protecção da saúde humana, assumindo-se que os dispositivos e limites regulamentares também protegem os restantes seres vivos e os materiais. Para Livingston (1991), esta filosofia é inapropriada, no caso dos efeitos sobre os materiais e, em particular, sobre os monumentos. Considera que, contrariamente ao que sucede para os organismos vivos, os quais se adaptam a níveis baixos de poluição a qualquer dano daí resultante sem o aumento do grau de mortalidade da população, os monumentos não possuem essa adaptabilidade, verificando-se assim que, para níveis de poluição dentro dos limites de segurança para os organismos vivos, há já danos significativos ou mesmo irremediáveis nos monumentos. Camuffo e Bernardi (1990) referem que na segunda metade do século XX, mais precisamente nos últimos vinte anos, o problema da deterioração dos monumentos agravou-se devido à poluição atmosférica e às chuvas ácidas, definidas por Aires-Barros (1991b) como as chuvas com pH < 5. Del Monte (1991) e Lefèvre (1992) atribuem como uma das principais causas da deterioração dos monumentos a acidificação do ambiente. Gases e partículas (sobretudo SO_2 e NO_x e cinzas volantes carbonosas) libertadas por todos os processos de combustão (centrais de produção de energia, aquecimento doméstico, tráfego urbano, indústria) ou se depositam directamente nas superfícies ou, ao passarem para o ciclo da água, interactuam com as mesmas como chuva ácida e nevoeiros. Glisenti et al. (1991) e Jeannette e Hammecker (1992) consideram a água como o meio agressivo mais perigoso, quer pela possibilidade que esta tem de agir directamente sobre os materiais pétreos, favorecendo os processos de degradação resultantes da formação de gelo, quer como meio de transporte de agentes químicos de natureza ácida que actuam com as rochas, ou quer ainda como solvente de sais solúveis que determinam a deterioração mediante ciclos de dissolução e cristalização. Aires-Barros (1991a) confere ao fenómeno da sulfatação a principal responsabilidade pelos processos de decaimento químico observados nos monumentos construídos com rochas carbonatadas. Peleg et al. (1989) verificaram que em Jerusalém os monumentos de calcário apresentavam teores de sulfato muito superiores aos de nitrato, apesar de e devido ao trânsito intenso, as concentrações atmosféricas de NO_x serem cinco a seis vezes maiores do que as de SO_2. Camuffo e Bernardi (1990) referem que a dissolução das pedras de edifícios e estátuas, resultante da acção das chuvas ácidas frequentes, é dramática no Norte da Europa, dado terem sido empregues rochas carbonatadas muito porosas. Os dois autores salientam que o início das chuvas ácidas é muito anterior à revolução industrial, apresentando no entanto um carácter estemporâneo e não prolongado no tempo. Apesar das deteriorações inevitáveis ocorridas durante vários séculos, Millot et al. (1967), Millot e Jeannette (1975), Fassina et al. (1976), Del Monte et al. (1981), Amoroso e Fassina (1983), Del Monte et al. (1984b), Feddema e Meierding (1987), Fitzner (1990), Aires-Barros (1991a, 1991b), Lefèvre (1992), Jeannette (1992) e Piana (1993) referem que, de facto, e por exame de fotografias e escritos da época, muitos monumentos e estátuas apresentavam bom estado de conservação da pedra no início do século XX e mesmo até ao

final da sua primeira metade, quando comparado com o actual. Segundo Camuffo e Bernardi (1990), a deterioração da pedra envolve a presença de uma quantidade de água ácida que actua directamente sobre a pedra e sobre os poluentes depositados por via seca. A quantidade de água ácida disponível é função de vários factores, designadamente meteorológicos (orvalho, chuviscos, chuva, aguaceiros, gradientes de temperatura próximos da superfície, ventilação, condensação e evaporação, entre outros) e geométrico-arquitectónicos (escorrência da água da chuva sobre determinadas superfícies, orientação das superfícies e exposição aos factores ambientais). Pauly (1975), em estudo efectuado na cúpula de Saint-Louis-des-Invalides, em Paris, sobre a intensidade e o quimismo das águas da chuva e escorrência, mostrou que as quantidades de precipitação e escorrência eram diferentes conforme o quadrante e que um dado período se podia caracterizar por uma forte lixiviação num determinado sector e uma deposição elevada noutro sector. Concluiu que cada quadrante da cúpula tinha a sua própria individualidade. A deterioração da pedra é ainda função do próprio tipo de pedra. Experiências conduzidas em laboratório por Johnson et al. (1991) e Sikiotis et al. (1994) com diferentes tipos de rochas e com atmosferas com níveis de poluição controlados, bem como experiências e estudos conduzidos por Girardet e Furlan (1991), Jeannette e Hammecker (1992), Furlan e Girardet (1992), Sherwood e Dolske (1992), Steiger et al. (1993), Cooper et al. (1993), Steiger e Dannecker (1994), Wittenburg e Dannecker (1994), Van Grieken et al. (1994), Cooper (1994) e Fimmel et al. (1996) em diversos locais e com diferentes tipos de rochas, mostraram que a quantidade de enxofre fixado pela pedra dependia não só do grau de contaminação da atmosfera, mas também do tipo e reactividade da pedra e do tempo de exposição. Furlan e Girardet (1992) verificaram que sob as mesmas condições de exposição ao abrigo da chuva, as rochas não reactivas, incluindo o granito, fixavam quantidades de enxofre cerca de vinte a trinta vezes menores que as rochas reactivas, atribuindo apenas aos aerossóis o papel de fixação do enxofre nessas rochas.

Há dois tipos de deposição, a deposição seca e a deposição húmida. Na deposição seca, os componentes da atmosfera atingem a parede dos monumentos sob a forma de partículas, gases ou aerossóis. Na deposição húmida, os componentes da atmosfera atingem a rocha transportados pela chuva, neve ou nevoeiro.

Os aerossóis desempenham um papel importante na composição química das deposições seca e húmida. Amoroso e Fassina (1983) definem aerossóis como as substâncias sólidas ou líquidas dispersas no ar com raios compreendidos entre 6×10^{-4} μm e 20 μm. A sua génese e remoção na atmosfera ocorre continuamente, sendo determinadas por fontes naturais e antropogénicas e por condições meteorológicas e topográficas. Uma vez formados por condensação de vapor ou por dispersão de líquidos ou de materiais sólidos do solo, são transportados pelo ar, estando sujeitos a sedimentação, difusão, coagulação, interacções químicas com os componentes da fase gasosa e a remoção da atmosfera (limpeza). Os aerossóis classificam-se conforme a sua

dimensão, ainda segundo Amoroso e Fassina (1983), em núcleos Aitken (raios inferiores a 0,1 μm), partículas grandes (raios entre 0,1 e 1 μm) e partículas gigantes (raios superiores a 1 μm). Os núcleos Aitken além de se formarem por processos naturais (evaporação de "spray" marinho, tempestades de poeiras, actividade vulcânica, fogos florestais, radiações ultravioleta, α, β e γ e reacções envolvendo óxidos de azoto e hidrocarbonetos) geram-se em grande quantidade a partir de fontes industriais, particularmente por processos de combustão, sendo por isso utilizados na estimativa geral do nível de poluição da atmosfera. Nos oceanos a sua concentração varia normalmente entre as 800 e 5000 partículas por cm^3 de ar, enquanto que nos grandes centros urbanos varia entre as 50000 e as 380000 partículas por cm^3 de ar. Segundo Mamane et al. (1986) e Mamane e Dzubay (1988), as partículas minerais e de origem biológica dominam a fracção mais grosseira dos aerossóis na região de Philadelphia.

Alguns autores verificaram em estudos realizados no Nordeste dos Estados Unidos que os teores ou as razões entre os teores de determinados elementos químicos obtidos em análises da qualidade do ar podiam ser usados como indicadores da origem das fontes poluidoras. Husain et al. (1984) utilizaram a razão Mn/V para distinguir os aerossóis das massas de ar provenientes dos estados do Midwest, onde as centrais de produção de energia utilizam o carvão ($2 < Mn/V < 30$) dos aerossóis vindos da costa Leste, resultantes da queima do fuel com teores em V muito superiores aos dos produzidos pelo carvão ($Mn/V \approx 0,2$). Parekh e Husain (1987) utilizaram a razão Fe/Mg para distinguir os aerossóis derivados dos carvões do Midwest ($Fe/Mg = 53 \pm 40$) dos dos carvões do Leste ($Fe/Mg = 30 \pm 14$) e dos dos materiais crustais do estado de Nova Iorque ($Fe/Mg = 3,8 \pm 2,2$). Scudlark e Church (1988) referem que o As atmosférico resulta quase todo de emissões antropogénicas resultantes da queima de carvão (> 90%), uma vez que o As de origem marinha ou biogénica parecem ter uma contribuição menor no fluxo de deposição atmosférica (< 10%). Adiantam que o As atmosférico resultante das emissões de cinzas volantes produzidas a partir da queima do carvão está quase inteiramente no estado de oxidação trivalente (As_2O_3). Dzubay e Mamane (1989) associam o Cl e o Zn a emissões de incineradores de lixo.

As cinzas volantes formam-se em consequência da queima de carvão ou fuel em centrais de produção de energia ou em grandes complexos industriais, constituindo o principal grupo de aerossóis pelo seu elevado número e papel desempenhado na acidificação da atmosfera e chuva com consequências graves na saúde dos seres vivos e na deterioração dos monumentos. Cheng et al. (1976), Mamane et al. (1986), Mamane e Dzubay (1988) e Dzubay e Mamane (1989) estudaram as partículas constituintes das cinzas volantes emitidas pelas centrais de queima de carvão e fuel. Cerca de 90% da massa total e 95% do número de partículas emitidas nas centrais de queima de carvão são formadas por cinzas volantes esféricas, amorfas, de superfície lisa, essencialmente constituídas por Si e Al com quantidades variáveis de Fe, Ca, K, Na e Ti. Estas cinzas volantes de superfície lisa resultam da fusão, seguida de arrefecimento rápido, de pequenas intercalações de

argilas existentes no interior do carvão durante o processo de combustão. Formam-se ainda cinzas volantes esféricas de superfície lisa ou mais ou menos rugosa, essencialmente constituídas por Fe ou Ca, resultantes respectivamente de pequenos grãos de pirite ou carbonatos disseminados no carvão. Os autores não observaram cinzas volantes esféricas carbonosas porosas, contrariamente a Fisher et al. (1976) e Salcedo e Fonseca (1994). Nas centrais de queima de fuel, 90% das partículas são também esféricas, mas em geral de forma mais irregular que as resultantes da queima de carvão. Formam-se cinzas volantes esféricas porosas e negras, constituídas principalmente por C e S com menores teores em Si, Ca, V e Fe, resultando da queima incompleta de hidrocarbonetos. Ocorrem ainda partículas de cor branca de Si com menores percentagens de Al, S, K e Ca e partículas coloridas constituídas por S ou Fe e menores percentagens de Ni, V e Mg. Carpenter et al. (1980) referem, no entanto, a formação de cinzas volantes esféricas, porosas, carbonosas e menos densas que a água a partir da queima de carvão. Cheng et al. (1976) distinguem ainda as partículas resultantes das queimas de carvão e fuel pela dimensão, características da superfície e absorção. O diâmetro médio das partículas da queima do carvão é igual a 4,9 μm e 35% em peso das partículas têm diâmetro superior a 3 μm. O diâmetro médio das partículas resultantes da queima de fuel é igual a 0,38 μm e 77,5% das partículas tem diâmetro inferior a 3 μm. As partículas resultantes da queima de carvão são em geral de superfície lisa e com menor capacidade de absorção do que as partículas resultantes da queima de fuel as quais, sendo de superfície rugosa e porosa ou esponjosa, apresentam maior superfície específica.

Mamane et al. (1986) e Mamane e Dzubay (1988) dividiram as partículas segundo o seu diâmetro em três fracções. As partículas maiores (diâmetros compreendidos entre 2,5 e 10 μm) constituem 75% da massa total das partículas da queima do carvão e apenas 7% da massa das partículas da queima de fuel. As partículas de queima de fuel maiores que 3 μm são raras, sendo cinzas volantes esféricas porosas e negras. As partículas de dimensão intermédia (diâmetro entre 0,7 e 3 μm) são constituídas por cinzas volantes esféricas, lisas, ricas em Si e Al, 50 a 60 % das quais contêm V e Ni, elementos que as permitem distinguir das cinzas volantes ricas em Si e Al resultantes da queima de carvão. Estas cinzas volantes formam-se por fusão de partículas minerais existentes no fuel. As partículas com diâmetro inferior a 0,3 μm são não esféricas e ricas em S, sendo formadas essencialmente por sulfatos solúveis na água, tendo-se formado pela nucleação e coagulação de ácido sulfúrico produzido pela queima de S do fuel. Os autores referem ainda que 80% das cinzas formadas a partir da combustão do carvão é matéria mineral e apenas 20% são sulfatos ou iões relacionados, enquanto que a matéria mineral representa somente 20 a 25% da matéria mineral das cinzas produzidas da queima de fuel e 70% são sulfatos ou iões relacionados. Nas cinzas provenientes do carvão há enriquecimento em As e Se e nas de fuel há enriquecimento em V, Ni, Zn e Pb. Constataram ainda que o S pode redepositar-se sobre a parte mineral das cinzas volantes de superfície lisa ricas em Si e Al de menores dimensões, após o arrefecimento que se segue à fusão do carvão. Este facto confirma assim a presença de Ca e S sob a forma de gesso na superfície de

cinzas volantes de carvão referida por Fisher et al. (1976), Del Monte e Sabbioni (1987) e Dudas e Warren (1988). Smith et al. (1979) consideram que as concentrações dos elementos voláteis C, H e S em cinzas volantes do carvão são quase independentes das dimensões das partículas de diâmetro inferior a 1 μm.

Mais recentemente, numerosos autores têm-se debruçado sobre a origem e acção desenvolvida pelas cinzas volantes na deterioração dos monumentos e, em especial, na génese das crostas negras. As cinzas esféricas de superfície lisa aluminossilicatadas são consideradas como subprodutos da combustão do carvão por Del Monte e Sabbioni (1987), Nord e Tronner (1991), Ausset et al. (1991), Schiavon (1991, 1996) e Sabbioni (1994). Lefèvre (1992) e Fassina (1992, 1994) consideram-nas como subprodutos tanto da queima do carvão como do fuel. Del Monte et al. (1981), Del Monte et al. (1984a), Del Monte et al. (1984b), Nord e Tronner (1991), Lefèvre (1992), Smith et al. (1993), Schiavon (1993, 1996) e Sabbioni (1994) consideram as cinzas esféricas carbonosas porosas como resultantes da queima do fuel em centrais de produção de energia e grandes complexos industriais, enquanto que Schiavon (1991) e Fassina (1992, 1994) as consideram não só resultantes da queima do fuel, mas também como um produto menor da queima do carvão. Nas crostas negras, identificaram-se ainda cinzas volantes vesiculares aluminissilicatadas resultantes da queima do carvão (Schiavon, 1991), cinzas volantes esféricas de superfície lisa ou mais ou menos rugosa hiperférricas resultantes da queima do carvão ou do tráfego automóvel por desgaste dos motores e calços dos travões (Del Monte e Sabbioni, 1987; Nord e Tronner, 1991, 1992; Schiavon, 1991, 1993, 1996; Begonha e Sequeira Braga, 1996a, 1996b e Derbez e Lefèvre, 1996), cinzas volantes esféricas de superfície lisa hipertitaníferas resultantes da queima do carvão (Begonha e Sequeira Braga, 1996a; 1996b; Derbez e Lefèvre, 1996), cinzas volantes esféricas de superfície lisa hiperalumínicas resultantes da queima do carvão (Schiavon, 1991 e Derbez e Lefèvre, 1996) e raras cinzas volantes esféricas de superfície lisa hipercálcicas resultantes da queima do carvão (Derbez e Lefèvre, 1996). O diâmetro das cinzas volantes de superfície lisa aluminossilicatadas varia de 1 a 40 μm, o das cinzas volantes esféricas porosas carbonosas entre 5 a 50 μm, o das cinzas hiperférricas é inferior a 10 μm e o das cinzas vesiculares aluminossilicatadas próximo dos 30 μm. Em filmes negros formados sobre granitos, Nord e Tronner (1992), Nord e Ericsson (1993), Schiavon (1993, 1996) e Begonha e Sequeira Braga (1996a, 1996b) detectaram grande número de cinzas volantes esféricas de superfície lisa aluminossilicatadas, cinzas volantes esféricas hiperférricas e raras cinzas volantes esféricas porosas carbonosas. Del Monte e Sabbioni (1987), Ausset et al. (1991), Begonha e Sequeira Braga (1993, 1994, 1996a, 1996b), Lefèvre e Bougrain-Dubourg (1993) e Derbez e Lefèvre (1996) mostraram que existe uma similiaritude de morfologia e composição entre as cinzas presentes nas crostas e filmes negros dos monumentos e as analisadas em filtros de ar utilizados no estudo da qualidade do ar e nos resíduos sólidos filtrados das águas da chuva. Projectando no diagrama triangular SiO_2-Al_2O_3-outros óxidos, Ausset et al. (1991), Lefèvre e Bougrain-Dubourg (1993) e Derbez e Lefèvre (1996) verificaram que as composições das cinzas volantes esféricas de superfície

lisa aluminossilicatadas são relativamente semelhantes, enquanto que as restantes cinzas volantes de superfície lisa (hiperférricas, hiperalumínicas, hipertitaníferas e hipercálcicas) exibem grande dispersão, projectando-se desde o pólo do Al_2O_3 até ao pólo dos outros óxidos. As cinzas porosas carbonosas projectam-se próximo do pólo dos outros óxidos. Derbez e Lefèfre (1996) verificaram que nas crostas negras da Catedral de Saint-Gatien, em Tours e nas amostras da qualidade do ar e das chuvas da cidade, 75% das cinzas volantes são esféricas com superfície lisa, 80% das quais são aluminossilicatadas ricas em Fe e K com diâmetro em média inferior a 10 μm. O restante quarto das cinzas volantes são cinzas volantes esféricas carbonosas porosas ricas em S com diâmetro em média superior a 10 μm.

Devido à sua elevada superfície específica e à presença de elementos metálicos de transição (Fe, Mn, Cu; Co, Cr, Ni, V, Zn e Pb) catalizadores da sulfatação do SO_2 em presença de água, as cinzas volantes esféricas porosas carbonosas ricas em S desempenham, segundo Del Monte et al. (1981), Amoroso e Fassina (1983), Del Monte et al. (1984a), Del Monte et al. (1984b), Buzek e Šrámek (1985), Del Monte e Sabbioni (1987), Cooper (1989), Camuffo e Bernardi (1990), Nord e Tronner (1991), Fassina (1992, 1994), Lefèvre (1992), Whalley et al. (1992), Piana (1993), Begonha e Sequeira Braga (1994), Derbez e Lefèvre (1996) e Sabbioni et al. (1996), um papel importante na formação do gesso nas crostas negras. Contrariamente à opinião de Del Monte e Sabbioni (1987) e Ausset et al. (1991), Fassina (1992, 1994) não reconhece às cinzas volantes esféricas de superfície lisa aluminossilicatadas um papel importante no processo de nucleação do gesso nas crostas negras.

Bacci et al. (1991) referem que determinados elementos químicos presentes nas crostas negras podem ser indicadores de determinadas fontes de poluição, designadamente o V (cinzas volantes esféricas carbonosas porosas resultantes da queima de fuel), Pb (veículos motorizados que utilizam a gasolina como combustível), As (queima de carvão), Zn (incineradores de lixo) e Fe (pedras dos monumentos e aerossóis emitidos por diferentes processos de combustão).

Lefèvre (1992), Begonha e Sequeira Braga (1993), Bannery et al. (1993) e Derbez e Lefèvre (1996) relacionam a presença de microfuligens carbonosas ricas em S em filtos de ar e nas superfícies dos monumentos à combustão do gás natural ou do fuel ligeiro em instalações domésticas e motores diesel. Estas partículas não esféricas são cerca de cem vezes menores do que as cinzas volantes anteriormente descritas, apresentando ao MEV-EDS um aspecto característico, aglutinando-se de modo idêntico ao de colónias de bactérias.

Entre os gases mais importantes depositados nas pedras dos monumentos destacam-se, o SO_2, NO_2, NO, CO_2, NH_3, CH_4, e O_3, entre os aerossóis líquidos, os ácidos e as soluções salinas e, entre os aerossóis sólidos, as poeiras do solo e ruas (silicatos, carbonatos, óxidos metálicos),

partículas de origem antropogénica (cinzas volantes, fuligem, partículas resultantes do desgaste de veículos automóveis) e microorganismos ou fragmentos de organismos.

Os principais processos de deposição de partículas por via seca (deposição de Brown, termoforese, difusoforese, fluxo de Stefan, deposição inercial, deposição gravitacional, electroforese e fotoforese) foram estudados por Amoroso e Fassina (1983), Camuffo e Bernardi (1991a, 1991b, 1995), Aires-Barros (1991b) e Del Monte (1991).

A deposição de Brown é originada pela colisão entre as partículas e as moléculas do ar ambiente no qual estão suspensas. A difusibilidade browniana é directamente proporcional à temperatura absoluta e ao factor de correcção aerodinâmico de deslizamento e inversamente proporcional à viscosidade dinâmica do ar e ao diâmetro da partícula, sendo assim muito eficaz para as partículas mais finas.

A termoforese está ligada a gradientes de temperatura que originam o transporte de partículas para ou de uma superfície, dependendo de a temperatura da superfície ser inferior ou superior à da do ar ambiente. A termoforese é geralmente importante para as partículas submicrónicas e desprezável para as partículas maiores.

A deposição originada por gradientes de humidade específica, relacionados com a condensação ou evaporação do vapor de água no interior de microporos da pedra, é devida à resultante entre a difusoforese e o fluxo de Stefan. A difusoforese origina a difusão do vapor de água e ar seco em sentidos contrários (vapor de água para a parede e ar seco no sentido oposto) com o consequente transporte das partículas por moléculas de ar que possuem massa maior que as moléculas de vapor de água. Forma-se então um fluxo hidrodinâmico, fluxo de Stefan, predominante no transporte de partículas pelo ar que contraria o fluxo difusivo do ar seco. A eficiência do fluxo de Stefan reduz-se apenas de 20% pela resultante da difusão mútua do vapor de água e do ar, sendo fracamente dependente do tamanho das partículas que são depositadas na superfície quando ocorre a condensação. No caso de se dar a evaporação, todo o processo é invertido e o fluxo de Stefan protege parcialmente a superfície da deposição. A deposição inercial verifica-se quando as forças de inércia das partículas são superiores às forças de viscosidade do ar que as transporta. A turbulência natural da atmosfera ou microperturbações do fluxo do ar, geradas pela rugosidade da superfície, podem, por inércia, modificar as trajectórias das partículas relativamente ao sentido do ar na vizinhança das pedras, impulsionando-as contra a superfície.

A deposição inercial está ligada à circulação livre do ar ambiente, a fluxos convectivos induzidos por diferenças de temperatura entre o ar e as pedras e a células convectivas geradas no

interior de salas pelos sistemas de aquecimento e/ou de iluminação. Este processo de deposição é muito efectivo e actua particularmente sobre partículas com diâmetro superior a 1 μm.

A deposição gravitacional actua sobre todas as partículas, sendo parcialmente anulada pelo arrastamento viscoso num fluido real. A velocidade de sedimentação gravitacional é traduzida pela lei de Stokes para as partículas esféricas. Todavia, a queda livre nem sempre ocorre no ar parado mas sob fluxos de ar ascendentes ou descendentes, sendo assim necessário subtrair ou adicionar a componente vertical do fluxo. Nas partículas com diâmetro inferior a 1 μm, a componente vertical do fluxo é, em geral, dominante, pelo que as partículas seguem o fluxo do ar, não se depositando. Nas partículas com diâmetro superior a 1 μm, a componente gravitacional é usualmente dominante, pelo que há deposição segundo uma velocidade de sedimentação afectada pela correção da componente vertical do fluxo.

A electroforese é característica de ambientes secos, onde as partículas carregadas, ao movimentarem-se num campo electrostático, são atraídas, aderindo às paredes.

A fotoforese verifica-se quando as partículas transportadas pelo ar são conduzidas contra as paredes por fotões, no caso de iluminação directa de intensidade elevada. Este efeito forético ocorre quando a radiação incidente aquece mais um lado da partícula do que outro, conduzindo a diferenças nas energias das moléculas do ar adjacentes à superfície das partículas.

As deposições de Brown e de inércia dão-se sempre, independentemente da orientação da superfície, enquanto que a deposição gravitacional se verifica sempre segundo a vertical e na parte superior de superfícies horizontais ou ligeiramente inclinadas. A termoforese, a electroforese e a resultante do fluxo de Stefan e da difusoforese pura são também independentes da orientação da superfície, mas podem dirigir-se para ou afastar-se da superfície, constituindo uma contribuição positiva ou negativa da deposição total. Os autores referem que normalmente estes processos de deposição se dão conjuntamente. Por exemplo, quando a temperatura da parede é inferior à do ar, a termoforese aumenta a deposição na superfície. A corrente de ar que se desenvolve é descendente e a deposição gravitacional nas pequenas protuberâncias é incrementada devido à maior velocidade de queda das partículas maiores.

A possibilidade do gesso em vir a ser depositado por via seca foi comprovada por Fassina et al. (1982) e Chabas e Lefèvre (1996) através da observação de cristais de gesso em aerossóis recolhidos em Veneza e no Santuário de Demeter em Eleusis (Grécia). Butler (1988) refere que em Ithaca, no estado de Nova Iorque, a deposição por via seca de partículas com diâmetros compreendidos entre 0,3 e 10 μm é dominada pelos minerais crustais (argilas, micas, feldspatos, quartzo, hornblenda, óxidos de ferro e calcite). O gesso é a principal forma de deposição de

partículas com enxofre. Grande parte do gesso pode-se formar na atmosfera ou nas superfícies pela interacção da calcite e outras partículas alcalinas com o SO_2 ou o H_2SO_4. A eficácia da deposição seca foi demonstrada por Furlan e Girardet (1992) em experiências conduzidas com um grés calcário classificado como reactivo em local abrigado da chuva em que, após um só ano de exposição, a quase totalidade do enxofre fixado pela rocha se encontrava sob a forma de cristais de gesso. Whalley et al. (1992) e Smith et al. (1994) obtiveram resultados idênticos em calcários na região de Veneza com formação de cristais de gesso tanto em locais abrigados como expostos à chuva após um ano de exposição. Sikiotis et al. (1994) constataram que o ataque do SO_4^{2-} e do NO_3^- no mármore Pentelic era muito superior ao provocado pelo SO_2 e NO_x, embora estes exibissem concentrações muito superiores no ar. Wittenburg e Dannecker (1994) verificaram que, mesmo sob baixas concentrações de SO_2, a entrada de SO_4^{2-} era maior que a resultante dos compostos de azoto. As velocidades de deposição dependem do tipo de rocha e diminuem com o aumento da concentração em SO_2. Referem que estes resultados têm diversas consequências: a redução das emissões de SO_2 não levam a uma diminuição directamente proporcional da entrada de SO_4^{2-} nas pedras dos edifícios; quando se executam experiências laboratoriais para envelhecimento artificial acelerado, devem usar-se teores de SO_2 idênticos aos das concentrações normais na atmosfera. Wittenburg e Dannecker (1994) e Behlen et al. (1996) chamam a atenção para a crescente importância da acção dos compostos de azoto na deposição seca quando se regista a diminuição dos níveis de SO_2 na atmosfera. Em experiências realizadas com o arenito de Ihrlerstein em locais expostos, mas abrigados da chuva, verificaram que o enriquecimento em nitrato das rochas por via seca é maior no Verão do que no Inverno, mostrando a importância das reacções fotoquímicas na formação de HNO_3 e, atingindo 20 a 30% da entrada em sulfato. O enriquecimento em nitrato no arenito resulta principalmente da acção do HNO_3 (62% da contribuição total) e do NO_2 (29 %). Lenner (1987) refere que cerca de 20% de todo o NO_x emitido para a atmosfera é libertado pelos motores de combustão dos veículos automóveis e que, nas zonas industriais densamente povoadas, 60 a 75% do NO_x atmosférico resulta do tráfego motorizado.

A deposição húmida compreende a incorporação de substâncias traço nas gotículas das núvens ("rain out") e a sua remoção da atmosfera pela precipitação da chuva ("wash out"). A incorporação de certas substâncias traço conduz à formação das chuvas ácidas. A eficiência da incorporação das substâncias traço depende da intensidade da precipitação, do espectro da dimensão das gotas, do pH e temperatura das gotas, bem como da distribuição vertical das substâncias traço na atmosfera. Com efeito, os estudos de Clarke e Radojevic (1987), Mamane (1987), Roekens et al. (1988), Scudlark e Church (1988), Aires-Barros et al. (1990), Pio et al. (1991), Aires-Barros et al. (1991) e Aires-Barros (1994) sobre o quimismo de águas das chuvas ácidas ou alcalinas mostraram que a quantidade de precipitação e as suas concentrações, designadamente os teores em SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^- e As, eram inversamente proporcionais. Os processos de conversão química realizados na atmosfera desempenham um papel importante na composição e na deposição

húmida. Se o pH da precipitação é inferior ao pH de equilíbrio com o CO_2 atmosférico (pH de 5,6), o valor baixo de pH está normalmente relacionado com a presença de níveis elevados de sulfato e nitrato (Amoroso e Fassina, 1983). Águas da chuva com pH alcalinos ou com pH superior a 5,6 estão quase sempre relacionadas com teores consideráveis de Ca^{2+} associado à incorporação e posterior dissolução de partículas de calcite e de outros carbonatos solúveis que neutralizam total ou parcialmente a acidez inicial da chuva. Estas partículas resultam de poeiras de solos em regiões áridas ou semi-áridas ou de poeiras existentes nas atmosferas poluídas de centros urbanos. Mamane (1987), Mamane et al. (1987), Camuffo et al. (1988), Van Grieken e Torfs (1996), Zezza et al. (1996) e Torfs et al. (1996) explicam os valores alcalinos de pH das chuvas, respectivamente em Israel, Pádua, Bari e Malta, pela presença de poeiras de calcite e de outros carbonatos solúveis transportadas do deserto do Sára. Os valores alcalinos do pH da chuva em Estrasburgo (Fritz e Jeannette, 1981; Jeannette e Hammecker, 1992 e Hammecker, 1993), na Catedral de Mechelen (Roekens et al., 1988), no Mosteiro dos Jerónimos em Lisboa (Aires-Barros et al., 1990; Aires-Barros et al., 1991 e Aires-Barros, 1994), no centro de Manchester (Lee e Longhurst, 1992), na Catedral de Bari (Van Grieken e Torfs, 1996; Zezza et al., 1996) e na Igreja de Sta. Marija Ta' Cwerra em Malta (Torfs et al., 1996) estão associados a partículas de calcite e outros carbonatos solúveis resultantes de obras de construção civil, da erosão pelo vento das pedras calcárias dos próprios monumentos, de trabalhos de conservação e restauro executados nos monumentos durante as campanhas de recolha das amostras de chuva e de partículas transportadas dos solos. Em trabalho realizado sobre as águas da chuva na vertente alsaciana dos Vosgos, Fritz e Jeannette (1981) verificaram que toda a região está sujeita a um fundo de poluição traduzido por águas da chuva com pH vizinho de 4. O carácter ácido da precipitação é mais marcado nos Vosgos (meio rural) do que em Estrasburgo, onde a acidez é parcialmente neutralizada pela dissolução de poeiras calcárias. A poluição mais acentuada em Estrasburgo não se reflecte portanto por uma maior acidez mas por um forte teor relativo de Ca^{2+}. A relação SO_4^{2-}/Ca^{2+}, raramente inferior a 2 na zona rural, é próxima de 1 nas águas da chuva mais concentradas de Estrasburgo e, em particular, nas primeiras fracções de um episódio de precipitação. Husain et al. (1984) verificaram que dois terços da acidez da precipitação no Nordeste dos Estados Unidos da América é causada por sulfatos, sendo os nitratos responsáveis pelo restante terço. Amoroso e Fassina (1983) referem ainda que a concentração de SO_4^{2-} na chuva é originada dominantemente pela incorporação de partículas no interior das núvens e não pela dissolução do SO_2 gasoso abaixo da base das núvens. A remoção do SO_2 gasoso na fase de precipitação depende também da intensidade da precipitação, do espectro da dimensão das gotas, do pH inicial da chuva e da concentração do SO_2. Clarke e Radojevic (1987) e Williams et al. (1988) estudaram a oxidação do SO_2 na água da chuva e a sua acção no quimismo das chuvas ácidas. Verificaram que o SO_2 é absorvido pelas núvens e gotas de água da chuva, convertendo-se em SO_4^{2-}. O ião H^+ libertado no processo contribui para a acidez das gotas. Adiantam que a velocidade de reacção de oxidação do SO_2 é fortemente dependente da concentração das gotas em Fe lixiviado das cinzas volantes, decresce com o aumento de pH, registando-se correlações fracas com as

concentrações de Mn, Cu e Zn. Concluem que a oxidação catalítica ao ar do SO_2 não parece ser suficiente para produzir os níveis de SO_4^{2-} observados na água da chuva durante o tempo de vida das gotas de chuva. Aires-Barros (1991b) atribui ao mecanismo de incorporação dos poluentes nas gotículas das núvens 85% do SO_4^{2-} e NO_3^- das precipitações. Saxena e Seigneur (1987) chegaram a conclusões em parte antagónicas. Consideram que a oxidação do SO_2 em SO_4^{2-} em atmosferas poluídas depende essencialmente das reacções na fase gasosa entre o SO_2 e os radicais OH e das reacções na fase aquosa do SO_2 com o O_2 e o H_2O_2 ao nível dos aerossóis, concluindo que a oxidação do SO_2 em SO_4^{2-} se dá dominantemente na fase gasosa. A contribuição do O_2 na fase aquosa na oxidação do SO_2 depende fortemente das concentrações de Fe e Mn e dos teores em água líquida dos aerossóis. Wittenburg e Dannecker (1994) consideram que a entrada de sais nas pedras dos monumentos e edifícios é causada sobretudo pelos componentes gasosos, especialmente o SO_2, uma vez que a contribuição da deposição de partículas sulfatadas é de apenas de cerca de 5%, dependendo das condições atmosféricas.

A presença de pequenas concentrações de SO_2 na atmosfera diminui drasticamente o valor do pH da precipitação na superfície relativamente ao pH inicial das gotículas da chuva em regiões pouco ou não poluídas, sendo necessárias, pelo contrário, em áreas muito poluídas, grandes concentrações de SO_2 para diminuir um pouco o pH da precipitação na superfície relativamente ao pH inicial das gotículas nas núvens, já per si bastante baixo.

Em geral, quanto menor a dimensão das gotas de chuva maior a incorporação de SO_2 gasoso, verificando-se usualmente que gotas com diâmetro inferior a 1 mm se apresentam saturadas em SO_2, enquanto que gotas de chuva maiores se apresentam em geral não saturadas. Por este motivo, Fassina e Stevan (1992b) verificaram que os nevoeiros formados na laguna de Veneza, constituídos por gotículas com diâmetros compreendidos entre os 10 e 50 μm, são até vinte vezes mais ácidos que a chuva da região, contendo concentrações de Cl^- e de SO_4^{2-} sete a dezasseis vezes maiores que as da chuva. Além da maior superfície específica das gotículas dos nevoeiros relativamente às gotas da chuva, a maior acidez dos nevoeiros resulta também do facto de se formarem próximo da superfície onde se registam as maiores concentrações de poluentes, contribuindo para a sua maior incorporação. As concentrações de NO_3^- da chuva são, todavia, um pouco superiores às dos nevoeiros. Os autores explicam esta aparente incongruência pelo facto de as amostras de nevoeiro traduzirem a química do local (níveis baixos de NO_3^- devido à ausência de automóveis em Veneza, principal fonte de NO_3^-), enquanto que a composição da chuva reflecte a qualidade do ar local e a existente na fase de transporte e precipitação. Miller et al. (1987) verificaram que aerossóis de NaCl puro ou misturado com outas impurezas promovem a oxidação do SO_2 nas gotículas de núvens experimentais com concentrações de Cl^- idênticas às dos nevoeiros marinhos, atribuindo ao cloreto de sódio a responsabilidade das pouco usuais elevadas velocidades de conversão do SO_2 em SO_4^{2-}

referidas em estudos de campo de nevoeiros costeiros. A presença de NH_3 é também um dos factores que intensifica a velocidade de remoção do SO_2.

Reportando-se a trabalhos anteriores (Hales, 1972) e, atendendo aos factos de a maior parte do enxofre antropogénico ser libertado para a atmosfera sob a forma de SO_2 e de a maior parte do enxofre da precipitação ocorrer sob a forma de SO_4^{2-}, Amoroso e Fassina (1983) consideram que a remoção do enxofre atmosférico por via húmida se efectua segundo dois processos principais. O primeiro processo inclui uma fase inicial de oxidação do SO_2 em SO_4^{2-} seguida da dissolução do SO_4^{2-} nas gotas de água e respectiva deposição na superfície. O segundo processo engloba uma fase inicial de incorporação do SO_2 nas gotas de água sob a forma de SO_2 dissolvido, prosseguindo com a oxidação do SO_2 dissolvido nas gotas em SO_4^{2-} e posterior deposição na superfície.

Jaffrezo e Colin (1988) determinaram através da expressão (5.1) a razão de limpeza w para cada elemento, considerando-a como uma medida aproximada da intensidade de transferência dos aerossóis para a chuva, constituindo um dos raros meios de prever as concentrações nas precipitações:

$$w = [C]_{chuva} \times \rho_{ar} / [C]_{aerossóis} \qquad (5.1)$$

em que $[C]_{chuva}$ é a concentração do elemento C na chuva, expressa em $\mu g \times g^{-1}$, $[C]_{aerossóis}$ é a concentração do elemento C nos aerossóis, expressa em $\mu g \times m^{-3}$ e ρ_{ar} é o peso específico do ar ($1200\ g \times m^{-3}$). Os autores verificaram que as concentrações dos elementos insolúveis Al, Si e Fe eram directamente proporcionais entre os dois meios (chuva e aerossóis), apresentando elevados coeficientes de correlação. Os valores de w são baixos e muito dependentes da dimensão das partículas. Estas características são atribuídas pelos autores à limpeza local da atmosfera pelas gotas da chuva através de um processo do tipo incorporação por impacte. Os elementos solúveis comportam-se de modo muito diferente, com relações fracas e não proporcionais entre os dois meios, quer incluam ou não contribuições de emissões locais (SO_4^{2-}, Zn, Ca, K). O Na é o caso extremo com os dois meios dissociados. Os valores de w destes elementos solúveis são superiores aos dos elementos insolúveis, mas muito menos dependentes do tamanho das partículas. O Ca da chuva está associado a grandes partículas, sendo o elemento solúvel que apresenta a maior razão de limpeza w.

No que concerne à importância relativa das deposições seca e húmida, os resultados obtidos por diferentes investigadores em locais muito diversificados não são unânimes. A deposição seca é um processo mais lento, mas mais contínuo do que a deposição húmida. Esta última impõe doses súbitas e pouco frequentes de poluentes, a maior parte dos quais se apresenta diluído na solução. Por outro lado, é sempre possível que a precipitação incidente retire o material previamente

depositado por deposição seca. Em áreas muito poluídas, a chuva promove a subsequente deposição de gases solúveis e pequenas partículas nos pontos que permanecem húmidos. Segundo Aires-Barros (1991a, 1991b), as acções da deposição húmida têm aumentado consideravelmente, especialmente devido à acção das chuvas ácidas. Fritz e Jeannette (1981) e Jeannette e Hammecker (1992) estudaram as composições da chuva ao longo de vários episódios de precipitação, dividindo-os em três fracções. Verificaram que, ao longo de um episódio de precipitação, a composição varia de um factor de três, entre a primeira e a terceira fracções, sendo exactamente a primeira fracção de cada episódio, a que vai embeber as pedras relativamente secas dos monumentos, possibilitando o desenvolvimento de transformações importantes pela acção da sua acidez e carga mineral, nomeadamente a formação de crostas negras gipsíferas em suportes pétreos isentos de cálcio livre. Concluem que o fornecimento de SO_4^{2-} e Ca^{2+} pela chuva é mais importante do que fariam supôr os teores médios das águas da chuva. No entanto, a poluição atmosférica dos grandes centros urbanos ou industriais incrementa de igual modo a deposição seca. Arnold e Zehnder (1989) assinalam que a deposição seca na Suiça rural ocidental é vinte vezes inferior à registada em Lausanne, sendo oitenta vezes menor no interior da catedral de Lausanne relativamente ao exterior. Camuffo e Bernardi (1990) e Livingston (1991) consideram que na Itália, devido ao carácter ocasional da chuva em relação à Europa setentrional, a maior parte da deposição ocorre na fase seca, especialmente nos centros urbanos onde a maior parte da poluição resulta do tráfego e do aquecimento doméstico. Roekens et al. (1988) e Roekens e Van Grieken (1989) atribuem o principal papel no fornecimento de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na Catedral de St. Rombouts, em Mechelen, à deposição seca e O' Brien et al. (1991) o principal papel no fornecimento de Ca^{2+} no Trinity College, em Dublin. Aires-Barros e Basto (1993) obtiveram maiores quantitativos de S e Cl nas amostras de deposição seca do que nas amostras de deposição húmida no Mosteiro dos Jerónimos, em Lisboa e Van Grieken et al. (1994) referem que a deposição seca de SO_2 foi o factor primordial da alteração em todos os calcários estudados em cinco localidades belgas, embora o efeito da acidez por via húmida adquira maior importância nos locais menos poluídos. Feddema e Meierding (1987) consideram que a correspondência íntima espacial e temporal entre a deterioração do mármore e as concentrações da poluição atmosférica na região de Philadelphia corrobora a hipótese de que a deposição seca dos poluentes gasosos, mais do que a precipitação ácida, é a causa da deterioração rápida das pedras nas zonas urbanas. O decréscimo das concentrações de SO_2, ocorrido a partir de finais dos anos cinquenta, coincide temporalmente com a aparente desaceleração das velocidades de desplacamento. Além disso, o mapa das concentrações de SO_2 e da totalidade das partículas suspensas parecem seguir os mesmos padrões espaciais. Os mapas das concentrações da poluição são quase idênticos aos das velocidades de recessão das superfícies dos mármores. Steiger et al. (1993) e Steiger e Dannecker (1994) referem que a deposição seca de partículas é dominante relativamente à deposição húmida para o Ca^{2+}, Mg^{2+} e K^+ em Duisburg, enquanto que para o Na^+ Cl^- é semelhante nos dois tipos de deposição. Mostraram que, numa atmosfera poluída como a de Duisburg, a contribuição da deposição de partículas atmosféricas ricas

em Ca^{2+} era significativa na formação do gesso das crostas negras em arenitos (incluindo os siliciosos) utilizados em monumentos alemães. A formação de gesso prosseguia na ausência de qualquer outra fonte de Ca^{2+} que não a atmosfera. Em Holzkirchen, na Baviera, a deposição seca de Ca^{2+} é ainda assim dominante relativamente à deposição húmida, mas dada a baixa concentração atmosférica de SO_2, o efeito lixiviante das precipitações nas pedras é mais eficiente, pelo que as concentrações de sulfato nas pedras são muito baixas, quando comparadas com as observadas nas mesmas pedras em Duisburg. Steiger e Dannecker (1994) referem ainda que a halite pode acumular-se na rede porosa dos arenitos em resultado da acção de chuva incidente e da deposição seca. Husain et al (1984) verificaram que a mesma quantidade de SO_4^{2-} é removida da atmosfera por deposição seca de partículas contendo SO_4^{2-} e por precipitação em cinco localidades do estado de Nova Iorque. Contrariamente, Lee e Longhurst (1992), ao estudarem os fenómenos de deposição atmosférica no centro de Manchester, concluíram que a deposição húmida constitui o mecanismo de deposição dominante (85% da deposição total). As contribuições da deposição húmida relativamente à deposição total são de 83% para o SO_4^{2-} não marinho, 85% para o NO_3^- e NH_4^+ e de 54% para o Ca^{2+}. Adiantam que a deposição seca de SO_2 e NO_2 contribuiu pouco para as concentrações totais de SO_4^{2-} não marinho e NO_3^-, mas que a deposição seca de partículas de SO_4^{2-} e NO_3^- foi relativamente mais importante no compto geral da deposição total. De acordo com Van Grieken e Torfs (1996) e Zezza et al. (1996), a deposição por via húmida é dominante em Bari relativamente à deposição por via seca, sendo mais ou menos semelhantes em Cadiz (Van Grieken e Torfs, 1996).

Nos monumentos, a fixação de poluentes nas pedras é maior nas áreas mais frias das zonas expostas. A presença de gradientes de temperatura e humidade próximos da superfície da pedra incentivam ou obstam a deposição de partículas. Quando a condensação tem lugar na superfície das pedras, os fluxos de deposição de gases e partículas aumentam. O ar na proximidade torna-se mais limpo uma vez que a maior parte dos poluentes se incorpora na fase líquida, incluindo as partículas líquidas e sólidas suspensas no ar. De acordo com Amoroso e Fassina (1983), o filme de água que se forma sobre a superfície da pedra é muito prejudicial sobretudo por duas razões:

- a concentração de poluentes é tanto maior quanto menor a quantidade de água presente;
- as soluções muito concentradas em poluentes podem permanecer durante longos períodos de tempo, dado não serem removidas.

Fassina et al. (1976) são da opinião de que os poluentes atmosféricos só são muito agressivos na presença de agentes físicos como a humidade, sem os quais não há reacções químicas. Por outro lado, a contribuição dos agentes físicos não é muito importante, se os componentes químicos estiverem ausentes, como foi observado durante séculos. Camuffo e Bernardi (1990) consideram que os períodos mais críticos para os monumentos sucedem quando a deposição seca é molhada por chuviscos sem que seja removida. Consideram que a geometria da superfície desempenha um

papel relevante. A água deve com efeito ter tempo suficiente para proporcionar a reacção com a superfície e os poluentes depositados (Camuffo e Bernardi, 1990; Cooper et al., 1993). Cooper (1994) verifica que a deposição seca em Dublin é mais ácida do que a deposição húmida. Além disso, Camuffo et al. (1988) referem que as partículas ácidas presentes na deposição seca são as mais solúveis, contribuindo para aumentar a agressividade da solução, enquanto que as partículas alcalinas têm cinéticas mais lentas, tendendo a actuar como neutralizadoras, algumas horas após o início da precipitação. Por outro lado, enquanto as superfícies permanecem molhadas, aumenta a probabilidade de aderência de partículas que chocam com a própria superfície e de captura de gases solúveis. Camuffo e Bernardi (1990) e Sherwood e Dolske (1992) verificaram que a rugosidade das superfícies pétreas favorece a deposição de poluentes e o seu transporte ao longo do filme de água.

A água da chuva ao atingir a superfície dos monumentos reage com as rochas e o material previamente depositado por via seca. Experiências realizadas por Fritz e Jeannette (1981) em grés da Alsácia, mostraram que o pH inicial de 3,96 da água da chuva recolhida em Estrasburgo, atingia valores entre 5,58 e 8,26, quando em contacto com amostras trituradas de dois tipos de grés. A água da chuva originava dissoluções que se traduziram por aumentos da carga alcalina (principalmente de HCO_3^-), de carga salina (Cl^-, SO_4^{2-} e NO_3^-) e de carga catiónica (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) das soluções de contacto. Haneef et al. (1991) realizaram experiências em que procederam ao ataque com uma solução ácida de pH igual a 3,5 em amostras de várias rochas, incluindo o granito Leinster utilizado em diversos monumentos de Dublin. Em amostras de arenitos calcários, calcários ou mármores constituídas por uma só rocha, verificaram que o pH das águas de escorrência subiu para 7,0, com libertação de Ca^{2+} e Mg^{2+}. No granito Leinster, o pH subiu para 6 e depois desceu de novo para 3,5. Em amostras constituídas por duas rochas em que o granito forma a parte inferior da amostra, o pH das águas de escorrência subiram até 6, reflectindo a reacção química com a rocha superior carbonatada. Em todas as amostras formadas por duas rochas verificaram perdas de peso na rocha colocada superiormente e aumentos de peso na rocha situada inferiormente, incluindo o granito. Em todas as amostras, a zona de contacto da rocha inferior com a sobrejacente revelava sinais evidentes de deterioração por cristalização de sais solúveis (gesso e epsomite). Os autores explicam este fenómeno pela maior persistência das soluções e humidade nessa zona durante a fase de evaporação do ensaio, possibilitando um maior período de tempo de reacção e a subsequente cristalização dos sais no interior do meio poroso, conduzindo à desagregação granular de todas as rochas, inclusive o granito. Hammecker (1993) afirma que a água ácida da chuva reage nos monumentos com as juntas de cimento Portland, libertando grandes quantidades dos iões CO_3^{2-} e HCO_3^- em solução. Justifica a ausência sistemática de carbonatos pela dissolução dos mesmos pela chuva ácida e sua substituição por sulfatos nas pedras de grés siliciosos na proximidade das juntas.

No presente capítulo são estudadas algumas das consequências que resultam do impacte da poluição atmosférica nos monumentos da cidade do Porto, designadamente a composição das

cinzas volantes obtidas em filtros utilizados no controlo da qualidade do ar na cidade, nos resíduos sólidos filtrados das águas das chuvas, em amostras de pó depositado essencialmente por via seca em pedras do Hospital de Santo António e em crostas e filmes negros do mesmo monumento.

5.2 - QUALIDADE DO AR NO PORTO

A cidade do Porto está rodeada de três grandes unidades industriais, a saber, a refinaria de petróleo e complexo petroquímico da Petrogal, a Fábrica da Maia da Siderurgia Nacional e a central da Tapada do Outeiro, que libertam grandes quantidades de poluentes para a atmosfera. A importância destas unidades em termos de poluição está também relacionada com a sua localização face ao regime de ventos dominante na região. Na Fig. 5.1 são apresentadas as frequências dos ventos segundo as várias direcções relativas aos períodos de 1941-1970 e 1951-1980 publicadas pelo Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica (1988, 1990).

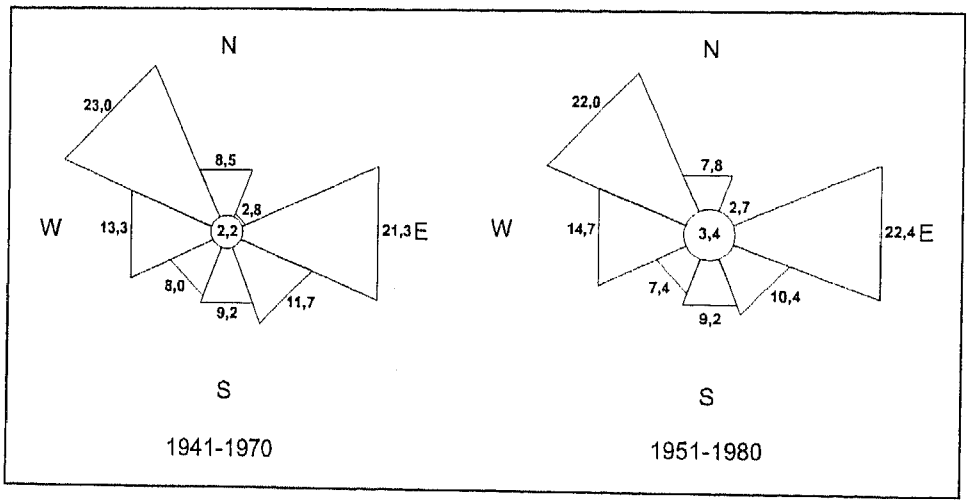

Fig. 5.1 - Frequências dos ventos segundo os quadrantes na estação Porto - Serra do Pilar nos períodos de 1941-1970 e 1951-1980.

A refinaria de petróleo e o complexo petroquímico da Petrogal situam-se a 10 km a Noroeste do centro da cidade na principal direcção do vento (frequências de 23,0 e 22,0 %), constituindo, segundo Alvim Ferraz e Faria Ferraz (1988, 1990), Alvim Ferraz et al. (1988-89) e Alvim Ferraz (1993), as fontes fixas mais importantes de poluentes do ar.

A Fábrica da Maia da Siderurgia Nacional localiza-se a 12 km a Nor-nordeste do centro da cidade do Porto segundo um quadrante responsável por frequências dos ventos compreendidas entre 8,5 e 7,8 %. A siderurgia fabrica aço a partir de sucata fundida num forno eléctrico com eléctrodos de grafite e lança de oxigénio. Em estudo efectuado por LEM (1986), a composição do pó de

despoeiramento proveniente da aciaria era essencialmente constituído por Fe_2O_3 (37,6%), CaO (22,5%), ZnO (16,3%), SiO_2 (4,88%) e MnO (3,89%).

A central da Tapada do Outeiro tem grande importância neste trabalho devido à sua proximidade da cidade do Porto (16 km a Sudeste do centro da cidade - a frequência dos ventos deste quadrante na cidade do Porto varia entre 11,7 e 10,4%) e pelo grande volume de cinzas produzido (80000 toneladas por ano segundo Salcedo e Fonseca, 1994). A central utiliza como combustível a antracite das minas do Pejão com 40% de inertes misturada com percentagens de fuel compreendidas entre 11 e 15%. Amostras de cinzas foram estudadas por Proença (1987), Sousa Coutinho (1988) e Salcedo e Fonseca (1994), sendo predominantemente constituídas por SiO_2 (41,7 a 53,4%), Al_2O_3 (19,7 a 27,0%), Fe_2O_3 (7,1 a 11,6%), CaO (0,4 a 3,5), K_2O (0,6 a 2,9%), MgO (0,4 a 2,6%) e SO_3 (0,2 a 2,1%). Salcedo e Fonseca (1994) observaram amostras de cinzas no MEV-EDS, distinguindo cinzas esféricas de superfície lisa aluminossilicatadas com elevados teores em Fe e diâmetro médio igual a 6 μm e cinzas esféricas, porosas e carbonosas com diâmetro médio entre 15 e 25 μm. Do ponto de vista de segregação elementar verificaram o seguinte:

- o elemento Mn está concentrado nas partículas mais grosseiras;
- os elementos Rb, V, B, Cr, Co, Be, Sr e Nb encontram-se concentrados nas partículas mais finas, apresentando factores de enriquecimento de 30 a 70% relativamente à amostra global;
- os elementos Ni, Pb, As, Zn, Mo e Cu concentram-se igualmente nas partículas mais finas, apresentando factores de enriquecimento superiores a 100%, atingindo para o Cu o valor de 1400%.

As concentrações médias em Ni e V são no entanto baixas (0,01 a 0,02%) relativamente às concentrações nas cinzas da central de queima de fuel do Carregado onde os teores são respectivamente de 1 e de 2 a 4%. Sobre o impacte ambiental, referem que as cinzas da central da Tapada do Outeiro apresentam características fracamente ácidas, não parecendo contribuir para a acidificação dos solos por lixiviação pelas águas das chuvas das cinzas depositadas. Não excluem todavia a lixiviação de elementos tóxicos.

Calcularam-se os valores das razões Fe/Mg e Mn/V com base nos resultados das análises químicas apresentados por Sousa Coutinho (1988) e Salcedo e Fonseca (1994). A razão Fe/Mg varia entre 5,3 e 7,1 apresentando uma média de 6,5 ± 0,8, valores muito baixos quando comparados com os apresentados por Parekh e Husain (1987) para os carvões do Midwest e Este dos Estados Unidos. A razão Mn/V varia entre 2,1 e 2,6 com média igual a 2,2 ± 0,2, valores que se enquadram nos dos carvões do Midwest apresentados por Husain et al. (1984).

Alvim Ferraz e Faria Ferraz (1988, 1990), Alvim Ferraz et al. (1988-89) e Alvim Ferraz (1993) estudaram a qualidade do ar na região metropolitana do Porto em termos de acidez forte, expressa em SO_2 e de fumos negros entre 1986 e 1991. Segundo os autores, em todas as estações de controlo, os níveis de acidez forte aumentaram continuamente no período em estudo, tendo sido atingidos ou mesmo ultrapassdos os valores guia da qualidade do ar para o SO_2 recomendados pela União Europeia (UE). As médias dos valores médios diários de fumos negros nas zonas de tráfego mais intenso (67 $\mu g \times m^{-3}$) estavam acima dos valores guia, aproximando-se dos valores limite recomendados pela UE (80 $\mu g \times m^{-3}$). Referem ainda que nas áreas urbanas o trânsito motorizado é a principal fonte para os níveis de poluição do ar. Genericamente, as médias obtidas durante os dias de semana são superiores às obtidas nos fins-de-semana e dias feriados, evidenciando a influência da actividade industrial e dos transportes. No Verão, verificaram que as médias obtidas são, na maior parte dos casos, superiores às do Inverno, apesar de nesta estação ser maior a dificuldade de dispersão dos poluentes devido às condições meteorológicas. A explicação encontrada para este facto deve-se, de acordo com os autores, aos ventos dominantes do Verão serem dos quadrantes Norte e Noroeste, sendo consequentemente superior a influência da refinaria e complexo petroquímico da Petrogal.

Os resultados obtidos dos relatórios da análise da qualidade do ar nos anos de 1993 a 1996 publicados pela Direcção Regional do Ambiente e Recursos Naturais do Norte (1994, 1995, 1996, 1997) (DRARNN) são apresentados nos Quadros 5.1 e 5.2.

Quadro 5.1 - Situação das estações de medida face aos valores limite em $\mu g \times m^{-3}$ (DRARNN, 1994, 1995, 1996, 1997).

		Valores Limite	Estação do Campo Alegre	Estação da Rua Formosa			Estação da Faculdade de Engenharia			
			1993	1994	1995	1996	1993	1994	1995	1996
CO	Valor médio horário.	40000	0 val.>40000	0 val.>40000	0 val.>40000	0 val.>40000	0 val.>40000	26 val.>40000	0 val.>40000	0 val.>40000
	Valor médio de 8 h consecutivas.	10000	0 val.>10000	5 val.>10000	7 val.>10000	0 val.>10000	4 val.>10000	68 val.>10000	35 val.>10000	201 val.>10000
NO_2	P98 calculado a partir dos valores horários.	200	75	58	66	66	105	102	114	110
SO_2	Mediana dos valores médios diários.	100	12	7	6	11	25	16	18	16
	P98 calculado a partir dos valores médios diários.	250	82	48	39	44	257	68	59	52
Pb	Média aritmética dos valores médios diários.	2			0,24	0,11			0,45	0,22

P98 - Percentil 98.

Quadro 5.2 - Situação das estações de medida face aos valores guia em $\mu g \times m^{-3}$ (DRARNN, 1994, 1995, 1996, 1997).

		Valores Guia	Estação do Campo Alegre	Estação da Rua Formosa			Estação da Faculdade de Engenharia			
			1993	1994	1995	1996	1993	1994	1995	1996
CO	Valor médio de 24 horas.	1000	9 val.>1000	78val>1000	143val>1000	5val>1000	183val>1000	211val>1000	196val>1000	168val>1000
NO_2	P50 calculado a partir dos valores médios horários.	50	17	19	21	24	40	41	47	45
	P98 calculado a partir dos valores médios horários.	135	75	58	66	66	105	102	114	110
SO_2	Média aritmética dos valores médios diários.	40 - 60	8	11	9	14	50	19	21	18
	Valor médio diário.	100 - 150	0val>100	0val>100	0val>100	0val>100	24val>100 16val>150	1val>100	0val>100	0val>100
O_3	Valor médio diário.	180	1val>180	0val>180	2val>180					
	Valor médio de 8 h consecutivas.	110	1val>110	0val>110	0val>110					
	Valor médio das 24 horas.	65	43val>65	5val>65	1val>65					

P98 - Percentil 98; P50 - Percentil 50.

Durante os anos de 1993, 1994, 1995 e 1996, verificou-se que os valores médios de 8 horas consecutivas de CO violaram os valores limite fixados. Relativamente aos restantes poluentes (NO_2, SO_2 e Pb), os resultados obtidos não indicam qualquer violação dos respectivos valores limite à excepção do percentil 98 das concentrações médias diárias de SO_2 em 1993. No que concerne ao NO_2 e SO_2, os níveis atingidos foram inferiores aos respectivos valores guia (com excepção do SO_2 nos anos de 1993 e 1994 na estação de medição da Faculdade de Engenharia), enquanto que para o CO, a situação foi inversa com ocorrência de médias diárias superiores aos valores guia. No caso do O_3, registaram-se valores horários e médias diárias superiores aos valores guia. De salientar que as estações de medição utilizadas não representam as situações mais críticas de ruas estreitas ladeadas de habitações relativamente elevadas com tráfego motorizado muito intenso. As médias aritméticas dos valores médios diários variam entre os 9 e os 50 $\mu g \times m^{-3}$ para o SO_2 nos anos de 1993 a 1996, valores que se enquadram nos apresentados por Fassina et al. (1976) para Veneza (40 a 70 $\mu g \times m^{-3}$ no Inverno e 13 a 24 $\mu g \times m^{-3}$ no Verão), López (1988) para o centro de Sevilha (42 $\mu g \times m^{-3}$), Casal Porto (1989) para o centro da Corunha (30 $\mu g \times m^{-3}$), Saaby et al. (1989) para o centro de Copenhaga (25 $\mu g \times m^{-3}$), Steiger et al. (1993) para Duisburg (55,6 $\mu g \times m^{-3}$), Schiavon et al. (1994) para o Porto (52 $\mu g \times m^{-3}$) e nas médias calculadas a partir dos resultados obtidos por Aires-Barros et al. (1990) e Aires-Barros (1994) em Lisboa - Mosteiro dos Jerónimos (12 e 8 $\mu g \times m^{-3}$), mas inferiores aos referidos por Buzek e Šrámek (1985) para Praga (180 $\mu g \times m^{-3}$ no Inverno e 30 $\mu g \times m^{-3}$ no Verão).

Os resultados da DRARNN (1994, 1995, 1996, 1997) mostram que não se verifica um aumento dos níveis de SO_2 nos meses de Inverno relativamente aos meses de Verão. Se em 1993 e 1994, os meses de Janeiro e Março foram respectivamente os que registaram maiores concentrações de SO_2 (159 e 25 $\mu g \times m^{-3}$), no ano de 1995 as maiores concentrações foram medidas nos meses de Junho ou Julho (35 e 13 $\mu g \times m^{-3}$) e no ano de 1996 nos meses de Fevereiro e Julho ou Julho e Outubro (23 e 21 $\mu g \times m^{-3}$) conforme as estações de medição. Contrariamente ao que sucede noutras cidades Europeias como Veneza (Fassina et al., 1976), Praga (Buzek e Šrámek, 1985), Roma (Camuffo e Bernardi, 1991a) e Budapeste (Smith et al, 1993), o Outono e o Inverno em Portugal não são muito rigorosos, pelo que o aquecimento doméstico a carvão ou fuel não é muito utilizado, não se registando consequentemente maiores níveis de SO_2 nos meses mais frios.

As médias aritméticas de NO_2 variaram nos anos de 1994 a 1996 entre 45 e 52 $\mu g \times m^{-3}$ na estação de medição da Faculdade de Engenharia e entre 23 e 25 $\mu g \times m^{-3}$ na estação de medição da Rua Formosa. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos referidos por Saaby et al. (1989) relativos a Copenhaga (NO_2 = 50 $\mu g \times m^{-3}$ e NO = 100 $\mu g \times m^{-3}$), por Buzek e Šrámek (1985) relativamente a Praga (NO_x = 200 e 40 $\mu g \times m^{-3}$, respectivamente no Inverno e Verão) e das médias calculadas a partir dos resultados apresentados por Aires-Barros et al. (1990) e Aires-Barros (1994) em relação a Lisboa - Mosteiro dos Jerónimos (NO_2 = 20 e 29 $\mu g \times m^{-3}$ e NO = 10 e 13 $\mu g \times m^{-3}$).

As médias aritméticas de CO variaram entre 1393 e 1857 $\mu g \times m^{-3}$ nos anos de 1994 a 1996 na estação de medição da Faculdade de Engenharia, variando entre 439 e 1124 $\mu g \times m^{-3}$ na estação de medição da Rua Formosa, valores muitíssimo superiores aos obtidos por Buzek e Šrámek em Praga (5 e 1 $\mu g \times m^{-3}$ no Inverno e Verão).

As médias aritméticas de O_3 variaram entre 58 e 50 $\mu g \times m^{-3}$ nos anos de 1994 e 1995 na estação de medição da Rua Formosa, sendo superiores ao valor apresentado por Saaby et al. (1989) relativamente a Copenhaga (15 $\mu g \times m^{-3}$).

Em análises obtidas por DRX e por MEV-EDS das amostras P4.11 e P5.121 de pó depositado essencialmente por via seca no Hospital de Santo António foram identificados o gesso, a halite e numerosas cinzas volantes esféricas carbonosas porosas e de superfície lisa aluminossilicatadas. A presença do gesso confirma os resultados da análise de sais solúveis da amostra P5.121 apresentados no ponto 3.2.7.

5.3 - ESTUDO DE CINZAS VOLANTES

Foi realizado um estudo por MEV-EDS sobre a dimensão e composição de cinzas volantes esféricas depositadas em monumentos e edifícios da cidade do Porto (Hospital de Santo António,

Igreja do Carmo, Torre dos Clérigos e casa situada no nº 2155 da Rua de S. Roque da Lameira), em cinzas volantes esféricas obtidas em filtros de ar utilizados no controlo da qualidade do ar do Porto e nos resíduos sólidos filtrados de amostras de águas das chuvas recolhidas no telhado do Hospital de Santo António. Mediram-se 474 cinzas volantes, distinguindo-se as cinzas volantes de superfície lisa aluminossilicatadas, hipertitaníferas e hipercálcicas, as cinzas volantes de superfície lisa ou mais ou menos rugosa hiperférricas e, ainda, as cinzas volantes carbonosas porosas ricas em enxofre. No Quadro 5.3 são apresentados os intervalos de variação, médias, desvios padrão e número de partículas medidas (N) de cada um dos tipos de cinzas volantes.

Quadro 5.3 - Dimensão dos diâmetros das cinzas volantes: intervalos de variação, médias e desvios padrão.

TIPOS DE CINZAS VOLANTES	TIPOS DE AMOSTRAS	DIMENSÃO DO DIÂMETRO (μm)			N
		INTERVALO DE VARIAÇÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	
CARBONOSAS POROSAS RICAS EM ENXOFRE	MONUMENTOS	7,0 a 68,0	29,5	13,8	71
	CHUVA	3,5 a 150,0	42,8	26,6	123
	FILTROS DE AR	4,0 a 40,5	14,8	9,5	17
ALUMINOSSILICATADAS	MONUMENTOS	0,5 a 33,5	6,2	5,2	159
	CHUVA	1,0 a 18,0	8,0	5,3	31
	FILTROS DE AR	0,5 a 10,0	3,0	1,8	60
HIPERFÉRRICAS	MONUMENTOS	7,0 a 16,5	10,6	2,9	7
	FILTROS DE AR	5,5 a 7,0	6,2	0,8	2
HIPERTITANÍFERAS	MONUMENTOS	3,5 a 27,0	15,2	11,8	2
	FILTROS DE AR	11,5	11,5	0,0	1
HIPERCÁLCICAS	FILTROS DE AR	8,0	8,0	0,0	1

Os valores apresentados no Quadro 5.3 mostram que, apesar da grande dispersão dos resultados, as cinzas volantes de superfície lisa (aluminossilicatadas, hiperférricas, hipertitaníferas e hipercálcicas) têm em geral diâmetros inferiores a 15 μm, enquanto que as cinzas carbonosas porosas têm diâmetros em geral superiores a 15 μm, podendo atingir os 150 μm. As dimensões médias dos diversos tipos de cinzas volantes são maiores nas amostras dos resíduos sólidos filtrados das águas das chuvas, são mínimas nos filtros de ar, apresentando as cinzas depositadas nos monumentos diâmetros médios intermédios. Os filtros de ar não parecem conseguir captar as cinzas volantes de maiores dimensões devido provavelmente a uma insuficiência de potência dos motores de aspiração do ar, aparecendo grandes quantidades de hidrocarbonetos difusos e condensados (Fig. 5.2a). As cinzas volantes esféricas de superfície lisa aluminossilicatadas são o tipo dominante nos monumentos e filtros de ar (Fig. 5.2a). Nos resíduos sólidos filtrados das amostras de águas das chuvas, as cinzas volantes esféricas carbonosas porosas parecem preponderar (Fig. 5.2b).

Obtiveram-se análises químicas de 113 cinzas volantes, quantificando-se os teores em SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, MnO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, SO_3, Cr_2O_3, CoO, NiO, V_2O_3, As_2O_3 e Cl. Nas Fig. 5.3 e 5.4 são apresentados os diagramas cartesianos dos teores em óxidos ou de relações

entre óxidos que permitem distinguir sobretudo as cinzas volantes de superfície lisa aluminossilicatadas das carbonosas porosas. A Fig. 5.3ab mostra que o teor em SO_3 e a soma dos teores em SiO_2+Al_2O_3 permitem distinguir os dois tipos de cinzas, enquanto que o teor em Fe_2O_3 por si só não é conclusivo (Fig. 5.3bc), uma vez que apenas destaca as cinzas volantes hiperférricas das restantes. Entre os elementos traço, o teor em V_2O_3 é em geral maior nas cinzas carbonosas porosas do que nas de superfície lisa aluminossilicatadas (Fig. 5.4ab), possibilitando a sua distinção, enquanto que o teor em As_2O_3 não permite essa diferenciação (Fig.5.4b). Diferenças negativas entre os teores de V_2O_3-As_2O_3 estão usualmente associadas às cinzas volantes aluminossilicatadas, enquanto que diferenças positivas estão normalmente associadas às cinzas carbonosas porosas (Fig. 5.4c).

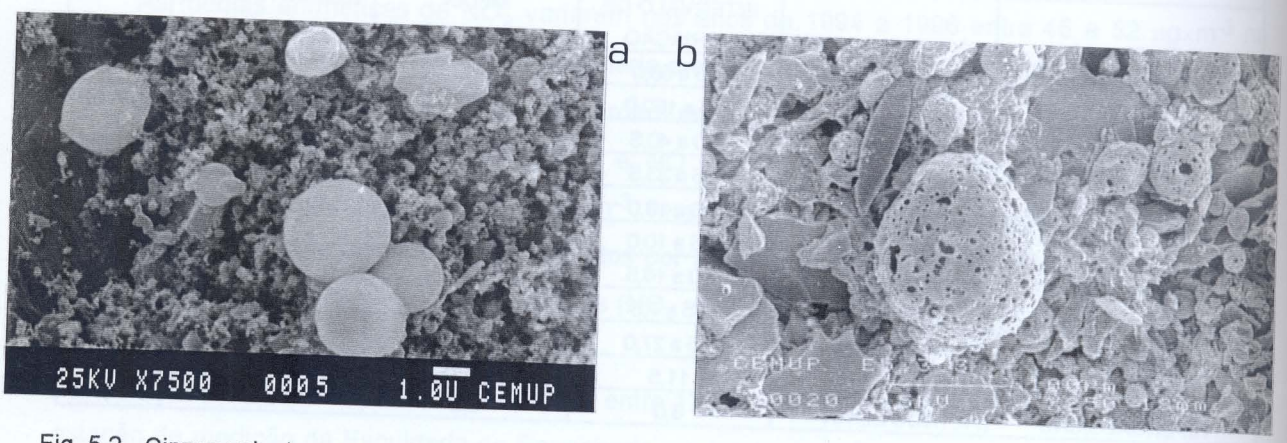

Fig. 5.2 - Cinzas volantes presentes em: a) filtro de ar; b) resíduo sólido filtrado de amostra de água da chuva.

Na Fig. 5.5 projectaram-se as composições das cinzas volantes no diagrama triangular Al_2O_3-SiO_2-Outros óxidos de Derbez e Lefèvre (1996). Verifica-se que a maior parte das cinzas volantes de superfície lisa se projectam na zona 1 (aluminossilicatadas) e apenas uma pequena parte na zona 2 junto ao vértice dos Outros óxidos (hiperférricas, hipertitaníferas e hipercálcicas). As cinzas carbonosas porosas projectam-se próximo ou na zona 2. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Ausset et al. (1991), Lefèvre e Bougrain-Dubourg (1993) e Derbez e Lefèvre (1996) em estudos de cinzas volantes recolhidas na Abadia de Fontevraud, em Arles e Tours. Este diagrama tem o inconveniente de não separar as zonas de projecção das cinzas carbonosas porosas das de superfície lisa não predominantemente aluminossilicatadas (zona 2 da Fig. 5.5).

Na Fig. 5.6 projectaram-se as composições das cinzas volantes no diagrama SiO_2+Al_2O_3-SO_3-Outros óxidos. As cinzas volantes aluminossilicatadas projectam-se na zona A, as cinzas carbonosas porosas na zona C e as hiperférricas, hipertitaníferas e hipercálcicas na zona B. Este diagrama permite separar os campos de projecção das cinzas carbonosas porosas das de superfície lisa não dominantemente aluminossilicatadas, contrariamente ao diagrama de Derbez e Lefévre (1996). As cinzas aluminossilicatadas contêm pelo menos 50 % de SiO_2+Al_2O_3 e menos de 10 % de SO_3. A

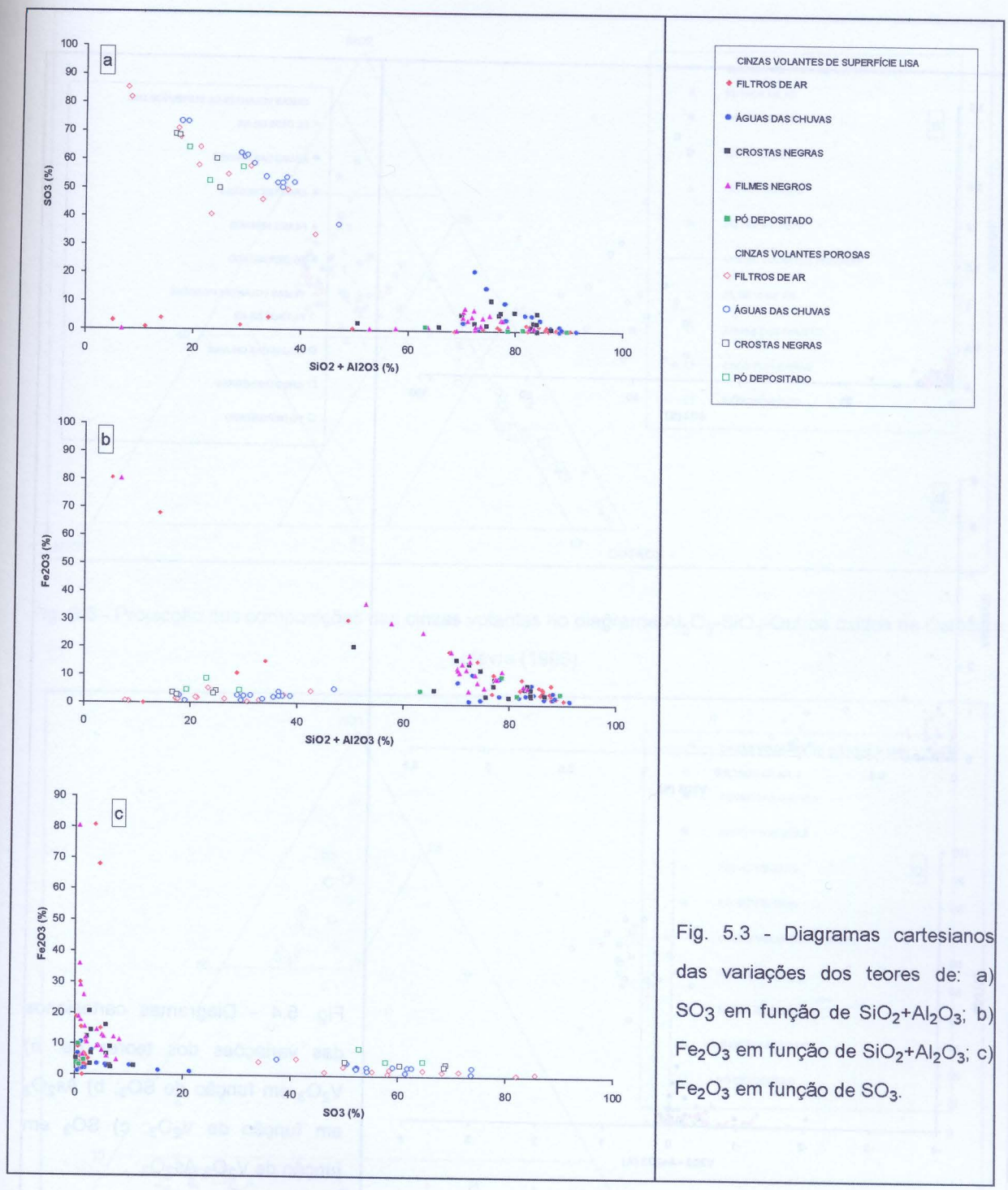

Fig. 5.3 - Diagramas cartesianos das variações dos teores de: a) SO_3 em função de SiO_2+Al_2O_3; b) Fe_2O_3 em função de SiO_2+Al_2O_3; c) Fe_2O_3 em função de SO_3.

maior parte das cinzas volantes carbonosas porosas, excluindo a fracção carbonosa, contêm mais de 50 % de SO_3 e menos de 25% de Outros óxidos. Os restantes tipos de cinzas volantes contêm menos de 50 % de SiO_2+Al_2O_3 e menos de 10 % de SO_3. As Fig. 5.5 e 5.6 mostram ainda a inexistência de diferenças significativas de composição dentro de cada tipo de cinzas volantes relativamente ao tipo de amostra (monumentos, filtros de ar e resíduos sólidos filtrados de águas das chuvas).

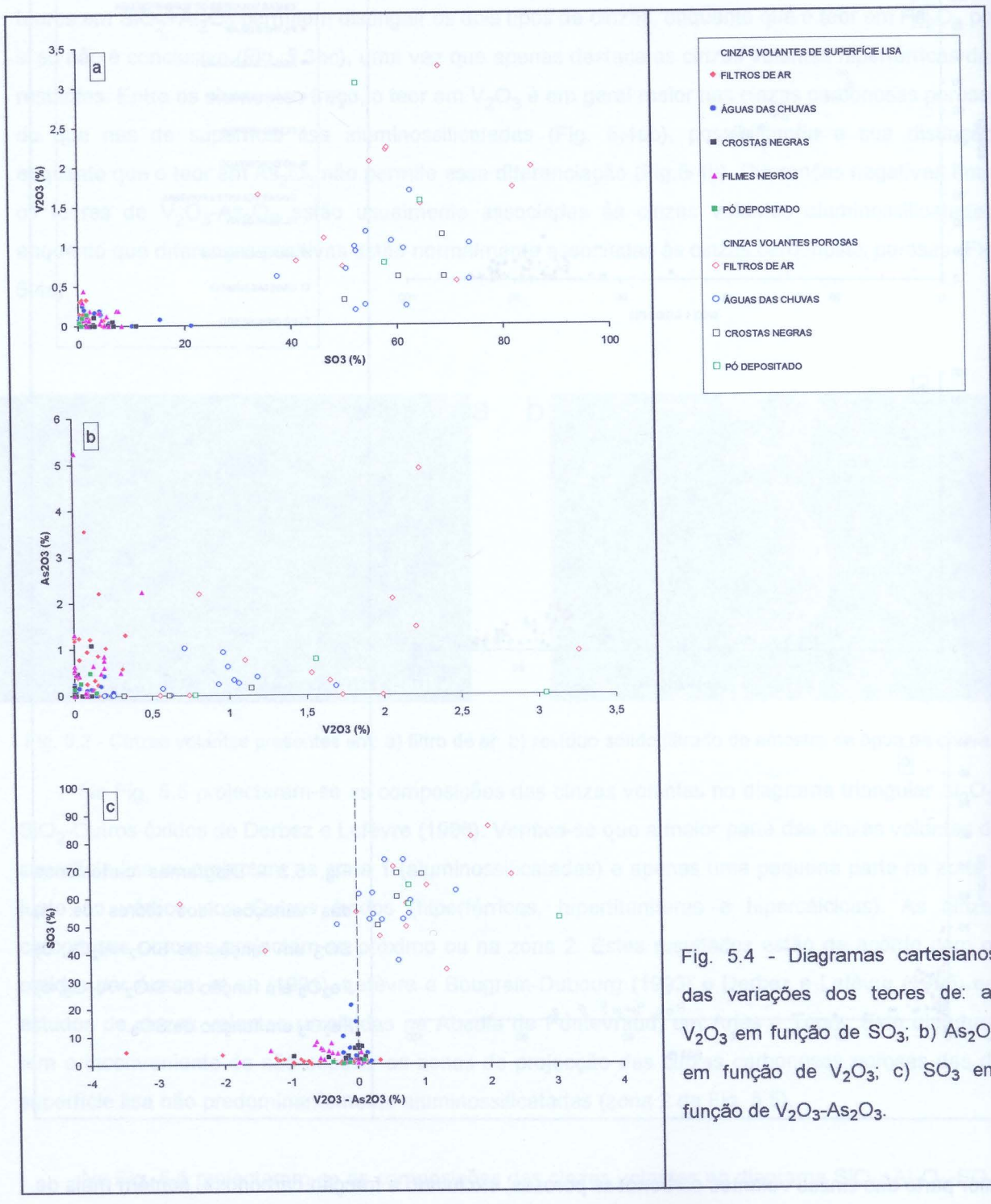

Fig. 5.4 - Diagramas cartesianos das variações dos teores de: a) V_2O_3 em função de SO_3; b) As_2O_3 em função de V_2O_3; c) SO_3 em função de V_2O_3-As_2O_3.

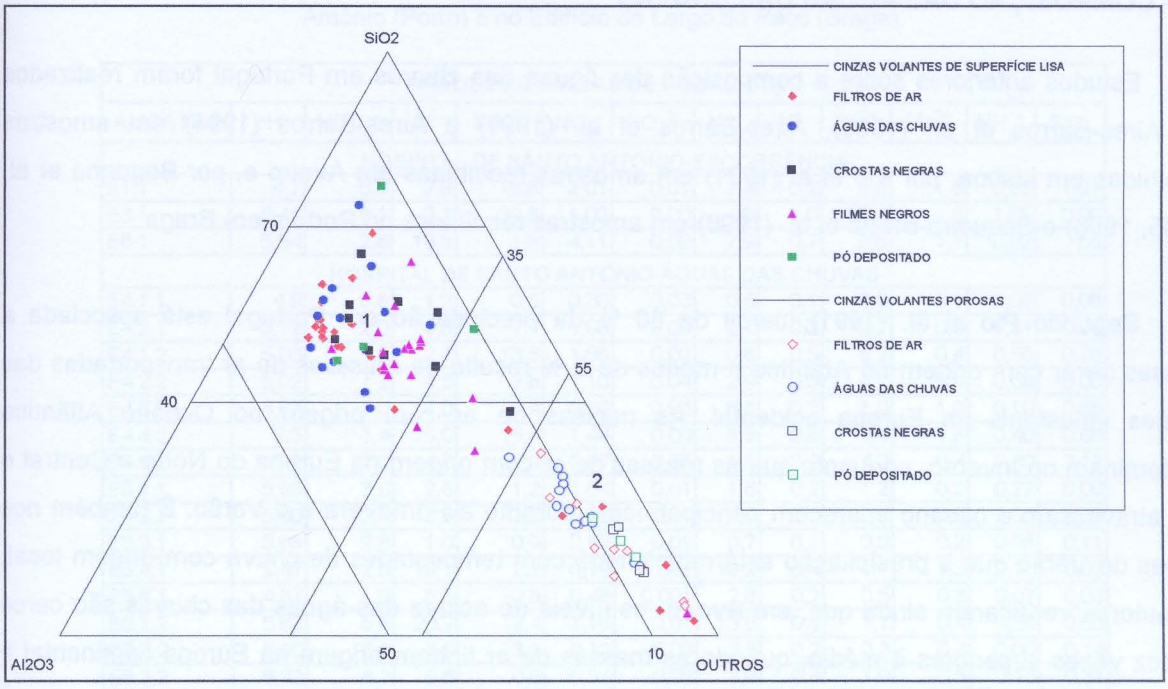

Fig. 5.5 - Projecção das composições das cinzas volantes no diagrama Al_2O_3-SiO_2-Outros óxidos de Derbez e Lefèvre (1996).

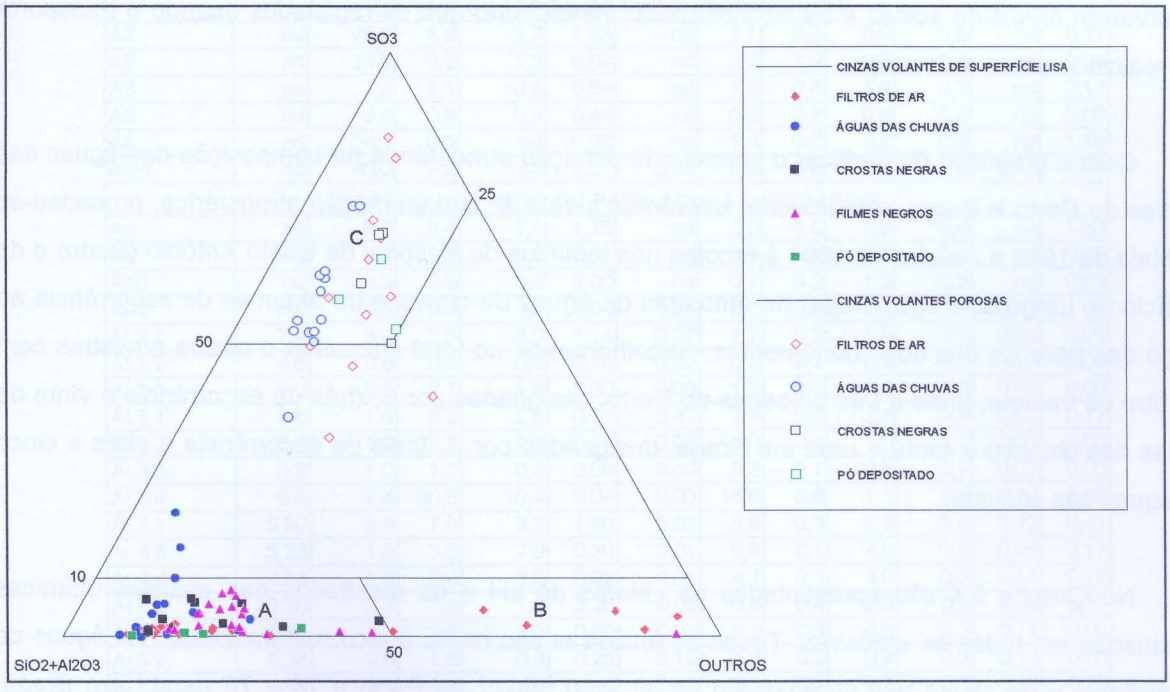

Fig. 5.6 - Projecção das composições das cinzas volantes no diagrama SiO_2+Al_2O_3-SO_3-Outros óxidos.

5.4 - COMPOSIÇÃO DAS ÁGUAS DAS CHUVAS

Estudos anteriores sobre a composição das águas das chuvas em Portugal foram realizados por Aires-Barros et al. (1990), Aires-Barros et al. (1991) e Aires-Barros (1994) em amostras recolhidas em Lisboa, por Pio et al (1991) em amostras recolhidas em Aveiro e, por Begonha et al. (1995, 1996) e Sequeira Braga et al. (1996) em amostras recolhidas no Porto e em Braga.

Segundo Pio et al. (1991), cerca de 80 % da precipitação em Portugal está associada a massas de ar com origem no Atântico e menos de 5 % resulta de masssas de ar transportadas das regiões industriais da Europa ocidental. As massas de ar com origem no Oceano Atlântico predominam no Inverno, enquanto que as massas de ar com origem na Europa do Norte e Central e que atravessam o oceano aparecem principalmente durante a Primavera e o Verão. É também nos meses de Verão que a precipitação está relacionada com tempestades de chuva com origem local. Os autores verificaram ainda que, em Aveiro, os níveis de acidez das águas das chuvas são cerca de dez vezes superiores à média, quando as massas de ar tinham origem na Europa continental e eram transportadas pelo oceano. Nestes episódios de precipitação, as concentrações de sulfato, amónio e principalmente nitrato eram igualmente maiores do que a média, apesar de em menor grau do que a acidez. Para massas de ar transportadas da mesma região mas com travessia por terra, observaram níveis de acidez e de nitratos muito menores do que os registados quando o transporte era realizado sobre o oceano.

Com o propósito de verificar o impacte da poluição atmosférica na composição das águas das chuvas do Porto e Braga, cidades com diferentes níveis de contaminação atmosférica, procedeu-se de Maio de 1992 a Janeiro de 1994 à recolha nos telhados do Hospital de Santo António (Porto) e do Edifício do Largo do Paço (Braga) de amostras de águas da chuva e de algumas de escorrência ao longo das paredes dos dois monumentos. Recolheram-se no total cinquenta e quatro amostras com um litro de volume, vinte e três amostras no Porto, designadas por E, (três de escorrência e vinte de águas das chuvas) e trinta e uma em Braga, designadas por A, (seis de escorrência e vinte e cinco de águas das chuvas).

No Quadro 5.4 são apresentados os valores do pH e os resultados das análises químicas efectuadas em todas as amostras. Todas as amostras são muito pouco mineralizadas. As águas de escorrência e da chuva não ultrapassam os 90 e 50 $mg \times l^{-1}$ no Porto e 70 e 70 $mg \times l^{-1}$ em Braga, respectivamente. Os valores médios de Cl^- = 9,5 $mg \times l^{-1}$, de SO_4^{2-} = 4,1 $mg \times l^{-1}$ e de Na^+ = 5,6 $mg \times l^{-1}$ obtidos nas águas das chuvas do Porto são um pouco superiores aos das águas das chuvas de Braga (Cl^- = 7,2 $mg \times l^{-1}$, SO_4^{2-} = 3,1 $mg \times l^{-1}$ e Na^+ = 4,3 $mg \times l^{-1}$). Os valores médios de Ca^{2+} são iguais nas duas cidades (Ca^{2+} = 1,8 $mg \times l^{-1}$).

Quadro 5.4 - Composições químicas das águas das chuvas e de escorrência recolhidas no Hospital de Santo António (Porto) e no Edifício do Largo do Paço (Braga).

ANÁLISES QUÍMICAS DE ÁGUAS (mg/l)												
AMOSTRA	pH	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	SiO_2
HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO-ESCORRÊNCIA												
E1.1	4,7	0,8	2,8	18,8	2,01	0,01	1,4	0,2	5,8	1,6	0,53	1,27
E3.1	6,41	6,1	5,1	39,8	11,02	0,00	4,5	1,0	17,4	1,3	1,05	0,00
E6.1	5,54	2,8	16,6	1,8	4,11	0,02	7,9	0,7	3,8	1,1	0,02	nd
HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO-ÁGUAS DAS CHUVAS												
E4.1.1	4,9	0,8	1,2	0,6	0,30	0,03	0,6	0,1	0,5	0,1	0,00	0,08
E4.2.1	5,12	2,0	3,8	7,7	1,90	0,00	2,7	0,3	2,7	0,6	0,51	0,06
E4.1.2	5,03	1,8	2,7	13,8	1,58	0,02	0,8	0,5	6,2	0,4	0,58	0,25
E4.2.2	5,02	1,2	4,5	2,8	1,10	0,04	2,9	0,3	2,7	0,4	0,09	0,00
E4.3.2	4,67	1,0	11,0	5,4	0,06	0,06	6,8	0,3	1,0	1,0	0,10	0,68
E4.4.2	5,5	1,4	15,0	15,4	1,44	0,00	8,6	0,5	4,9	1,8	0,40	0,68
E4.5.2	5,8	2,0	4,3	7,9	0,67	0,05	1,8	0,2	4,0	0,4	0,30	2,12
E5.1.1	5,86	3,6	2,6	1,2	1,04	0,01	1,6	0,2	1,2	0,3	0,22	0,00
E5.2.1	5,60	2,4	8,6	3,2	0,96	0,01	4,0	0,3	2,7	0,6	0,08	0,08
E5.3.1	5,68	2,8	1,0	0,9	0,63	0,01	0,7	0,1	0,9	0,2	0,08	0,11
E5.4.1	5,47	2,0	19,1	2,2	0,19	0,001	10,2	0,4	1,1	1,3	0,10	0,02
E5.5.1	4,87	1,0	5,0	0,8	0,46	0,001	2,8	0,2	0,5	0,3	0,07	0,03
E5.1.2	5,82	5,6	20,2	2,4	1,16	0,01	13,6	0,6	1,7	0,4	0,34	0,00
E5.2.2	5,90	6,0	7,5	3,1	0,12	0,03	7,5	0,2	0,3	0,4	0,00	0,14
E5.3.2	6,22	6,2	5,5	0,9	0,24	0,02	3,9	0,4	1,0	0,5	0,16	0,31
E5.4.2	5,57	3,8	6,5	1,4	0,13	0,01	4,6	0,4	0,3	0,5	0,09	0,07
E5.5.2	5,42	3,2	8,9	4,9	0,30	0,00	6,3	0,4	1,0	0,8	0,09	0,08
E5.1.3	5,53	2,6	26,6	2,8	0,17	0,02	14,3	0,6	1,2	1,8	0,12	0,01
E5.2.3	5,60	3,8	15,0	1,7	0,09	0,02	8,2	0,3	0,7	0,8	0,01	0,10
E5.3.3	5,51	2,2	20,3	2,6	0,41	0,01	10,9	0,4	1,3	1,3	0,03	nd
EDIFÍCIO DO LARGO DO PAÇO-ESCORRÊNCIA												
A2	nd	25,0	6,9	3,7	1,83	nd	3,1	3,2	8,9	0,6	nd	0,17
A5	nd	24,0	3,2	1,3	0,04	nd	2,2	1,9	6,7	0,4	nd	0,08
A3	nd	7,0	2,1	0,8	0,54	nd	1,6	0,6	1,8	0,3	nd	0,17
A6	nd	3,6	0,8	0,3	0,44	nd	0,5	0,2	0,8	0,3	nd	0,00
A8	nd	24,0	0,9	nd	0,22	nd	1,4	0,7	4,2	0,3	nd	1,78
AII-1	nd	40,0	3,2	nd	2,27	0,05	3,4	3,8	12,6	0,6	0,10	0,08
EDIFÍCIO DO LARGO DO PAÇO-ÁGUAS DAS CHUVAS												
A4	nd	8,0	3,4	1,1	1,75	nd	2,0	0,5	2,9	0,4	nd	1,53
A7	nd	3,2	0,9	0,6	0,21	nd	0,9	0,1	0,7	0,2	nd	0,08
A10	nd	4,0	0,9	0,2	2,00	nd	0,7	0,3	1,2	0,3	nd	0,00
AI-1	6,6	6,5	3,0	nd	1,54	0,61	0,5	0,2	2,4	0,3	0,70	nd
AI.2.1	7,4	3,0	2,8	3,0	1,14	0,07	1,2	0,3	1,8	0,3	0,00	0,01
AI.2.2	4,8	0,6	0,8	0,4	0,10	0,02	0,2	0,1	0,3	0,1	0,13	0,00
AI.2.3	5,0	0,8	2,7	1,5	0,30	0,00	1,5	0,2	0,4	0,3	0,05	0,00
AI.3.1	5,6	1,6	6,2	2,8	0,01	0,47	2,4	0,2	2,4	0,5	0,00	0,17
AI.3.2	5,2	1,0	22,1	9,6	0,17	0,03	14,0	0,4	1,0	2,1	0,00	0,00
AI.3.3	5,2	1,0	1,2	0,6	0,06	0,00	0,3	0,1	0,5	0,1	0,27	0,00
AI.3.4	6,6	2,4	30,5	10,4	0,04	0,00	18,6	0,6	1,1	2,8	0,12	0,85
AI.4.1	5,90	3,6	7,6	3,2	1,80	0,03	3,8	0,3	2,5	0,6	0,42	0,47
AI.4.3	5,23	1,8	3,2	7,9	0,30	0,01	0,8	0,1	4,8	0,2	0,09	0,17
AI.4.4	4,84	1,6	8,6	6,3	0,92	0,01	4,7	0,3	3,0	0,6	0,11	0,22
AI.4.5	5,30	2,4	1,2	1,8	3,25	0,02	0,6	0,4	2,3	0,2	0,02	0,31
AI.5.1	5,58	4,4	2,6	2,3	0,26	0,00	2,4	0,3	0,5	0,3	0,72	0,09
AI.5.2	5,28	2,6	1,8	0,8	0,25	0,12	1,2	0,2	0,4	0,2	0,14	0,02
AI.5.4	4,96	2,0	4,9	4,9	0,46	0,03	5,4	0,2	0,2	0,3	0,18	0,30
AI.5.5	6,34	6,2	5,2	4,7	0,35	0,00	5,7	0,3	1,4	0,3	0,00	0,20
AI.6.1	5,34	1,8	38,7	2,4	0,14	0,01	21,6	0,8	1,0	2,6	0,02	nd
AI.6.2	6,66	7,6	3,9	0,9	0,53	0,02	2,1	0,2	3,0	0,3	0,01	nd
AI.6.3	7,44	11,6	4,6	2,9	0,48	0,02	2,6	0,2	3,8	0,3	0,02	nd
AI.6.4	6,59	8,0	4,2	2,0	0,51	0,01	2,2	0,2	2,7	0,3	0,01	nd
AI.6.5	6,51	7,2	3,9	2,8	0,25	0,02	2,1	0,3	3,3	0,3	0,02	nd
AI.7.1	6,31	4,0	15,5	2,3	0,41	0,02	8,8	0,4	1,2	1,0	0,01	nd

nd - não determinado

Com o objectivo de classificar as amostras de água, as suas composições foram projectadas no diagrama de Piper (Fig. 5.7). As águas das chuvas do Porto são cloreto-sódicas ou cloreto-cálcicas, mostrando uma influência oceânica forte. Duas amostras das águas de escorrência são sulfato-cálcicas e a terceira cloreto-sódica. Dado o trajecto percorrido pelas duas primeiras amostras de águas de escorrência ser bastante superior ao da terceira e incluir, contrariamente a esta, zonas com crostas e filmes negros, comprova-se assim que as águas das chuvas na fase de escorrência não precipitam o gesso, mas dissolvem o existente nas fachadas. As amostras das águas das chuvas de Braga são cloreto-sódicas, cloreto-cálcicas ou hidrogenocarbonato-cálcicas. Há uma clara influência atlântica na composição das águas das chuvas, mas as amostras hidrogenocarbonato-cálcicas revelam a existência da incorporação de partículas carbonatadas. As quatro amostras de escorrência em que se determinou os teores de sulfato são hidrogenocarbonato-cálcicas. A composição destas águas parece traduzir alguma dissolução das argamassas das juntas e a inexistência de crostas negras nas paredes do Edifício do Largo do Paço.

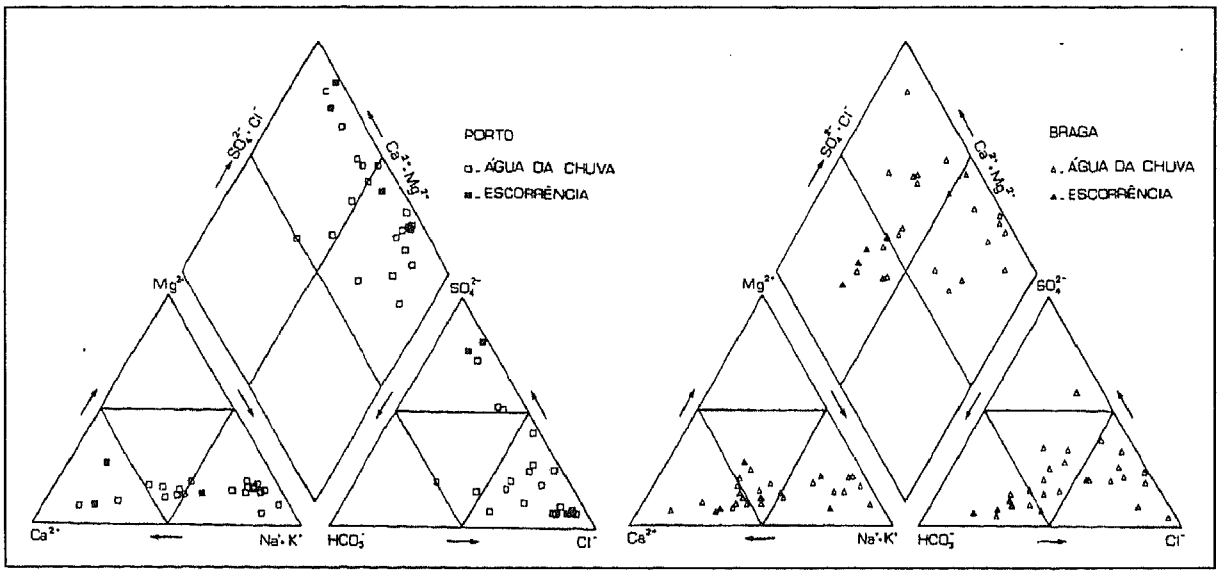

Fig. 5.7 - Projecção das composições das águas das chuvas e de escorrência no diagrama de Piper.

Conforme referem Pio et al. (1991), considerou-se que o SO_4^{2-} das águas das chuvas formado no mar é igual ao produto da concentração em miliequivalentes por litro do Cl^- das águas das chuvas pelo factor 0,103 correspondente à razão Cl^-/SO_4^{2-} da água do mar. O SO_4^{2-} não marinho das águas das chuvas é, portanto, dado pela diferença entre o valor da concentação de SO_4^{2-} das águas das chuvas pelo produto da concentração de Cl^- das águas das chuvas pelo factor 0,103 em que todas as concentrações são expressas em miliequivalentes por litro. Não considerando as amostras de águas das chuvas que não apresentam SO_4^{2-} não marinho (uma amostra em Braga e quatro no Porto), as percentagens médias de SO_4^{2-} não marinho calculadas para as águas das chuvas das duas cidades são muito próximas (69,9 ±19,6 % em Braga e 68,8 ± 25,4 % no Porto). Verifica-se pois que a maior parte do SO_4^{2-} das águas das chuvas das duas cidades tem origem não marinha.

A variação dos valores do pH das amostras das águas das chuvas é maior em Braga (4,8 ≤ pH ≤ 7,44) do que no Porto (4,7 ≤ pH ≤ 6,2). Os valores do pH apresentam apenas um coeficiente de correlação apreciável (r = 0,827) com as concentrações de HCO_3^-. Na Fig. 5.8 apresenta-se a variação de HCO_3^- em função do pH para todas as amostras estudadas, traduzida pela equação $HCO_3^- = 0{,}00034\ pH^{5{,}1763}$. Tal como referido por Fritz e Jeannette (1981), Mamane (1987), Mamane et al. (1987), Camuffo et al. (1988), Roekens et al. (1988), Aires-Barros et al. (1990), Aires-Barros et al. (1991), Jeannette e Hammecker (1992), Lee e Longhurst (1992), Hammecker (1993), Aires-Barros (1994), Van Grieken e Torfs (1996), Torfs et al. (1996) e Zezza et al. (1996) em relação a amostras de outros locais da Europa e Israel, a incorporação de partículas carbonatadas parece ser também a principal causa para o aumento dos valores de pH das águas das chuvas do Porto e Braga.

O programa de especiação HIDSPEC, desenvolvido por Carvalho (1989), foi executado com os dados químicos com o fim de estabelecer o equilíbrio água-rocha. Os resultados das águas das chuvas mostram que todas as amostras do Porto e dois terços das de Braga apresentam índices de saturação decrescentes para o quartzo > gesso > calcite > halite. As restantes amostras de Braga têm índices decrescentes relativamente ao quartzo > calcite > gesso > halite. Todas as amostras são subsaturadas, pelo que a cristalização dos sais solúveis só será possível pela concentração dos iões durante a fase de evapoação da água nos monumentos.

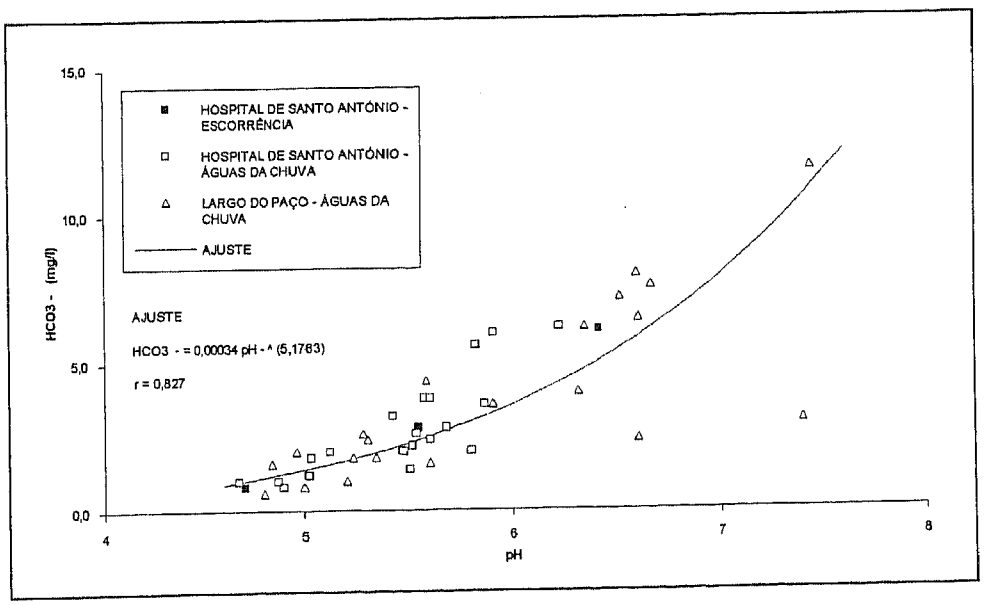

Fig. 5.8 - Variação da concentração de HCO_3^- em função do valor de pH.

As concentrações de Ca^{2+} e de SO_4^{2-} das águas das chuvas do Porto foram projectadas num diagrama cartesiano (Fig. 6.9). Uma forte correlação linear (r = 0,882) associada à equação $SO_4^{2-} = -0{,}0062 + 2{,}2792\ Ca^{2+}$ foi obtida entre as concentrações destes dois iões. Além disso, a projecção desta equação quase coincide com a projecção da equação $SO_4^{2-} = 2{,}3967\ Ca^{2+}$ que caracteriza a composição do gesso.

Estes resultados mostram que o gesso é o único sulfato que cristaliza em quantidades significativas a partir da evaporação das águas das chuvas do Porto, contribuindo para a degradação da pedra nos monumentos. Os resultados do programa HIDSPEC confirmam que o índice de saturação do gesso é o mais elevado de entre os dos sais solúveis, estando de acordo com a mineralogia e as análises de sais solúveis das patologias encontradas nos monumentos graníticos do Porto (Begonha e Sequeira Braga, 1993). Por outro lado, a Fig. 5.9 mostra, basicamamente, que praticamente todo o ião Ca^{2+} se combina com o ião SO_4^{2-}, cristalizando sob a forma de gesso, não restando cálcio disponível para formar grande quantidade de calcite, razão pela qual este mineral apenas foi identificado em duas das amostras estudadas dos monumentos do Porto, apesar de o seu índice de saturação ser superior ao da halite, identificada em amostras de desagregação granular. Acresce ainda, conforme refere Hammecker (1993), que a calcite é francamente instável em águas das chuvas com pH ácidos, o que se verifica para a grande maioria das amostras do Porto.

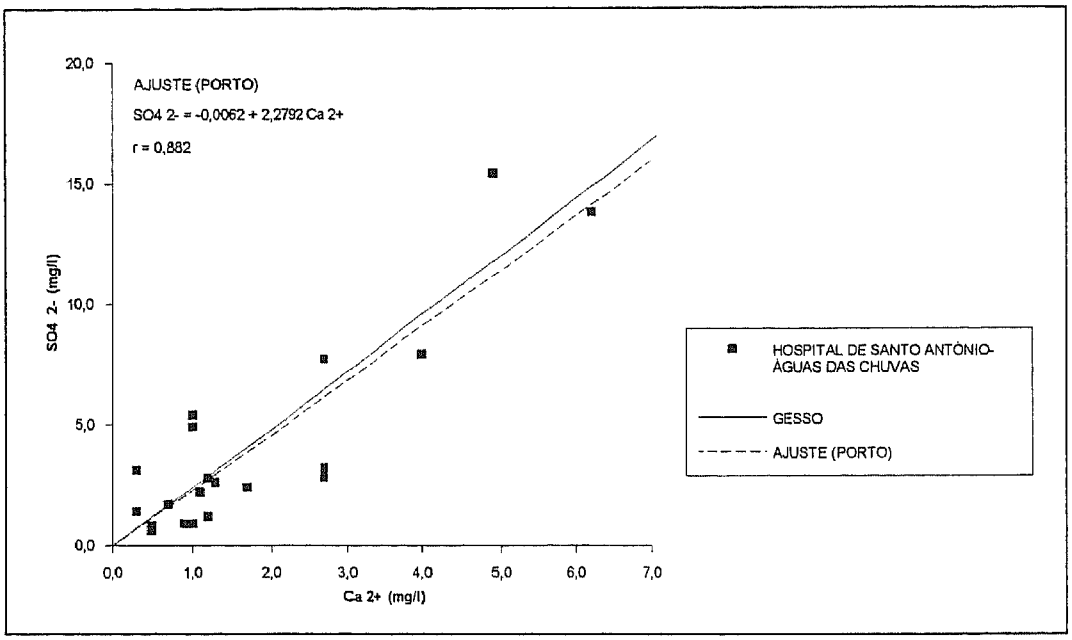

Fig. 5.9 - Águas das chuvas do Porto: variação das concentrações de Ca^{2+} em função das de SO_4^{2-}.

Após a evaporação de algumas amostras de águas das chuvas do Porto numa estufa a 35 °C observaram-se por MEV-EDS grandes quantidades de halite e gesso (Fig. 5.10ab) e apenas dois cristais romboédricos de calcite (Fig. 5.10cd). Estes resultados confirmam os obtidos por Del Monte e Rossi (1992) em amostras de águas das chuvas recolhidas no Norte de Itália. Por outro lado, a presença de agregados radiais de cristais aciculares de gesso sobre a superfície das amostras de filmes negros P5.140 e P5.142 (Fig. 3.35g e 5.11) deve ter sido o resultado da evaporação de pequenas gotículas de chuva ou nevoeiro sobre a superfície hidrófuga destes filmes negros. Todos estes resultados indicam que as águas das chuvas são uma fonte importante do gesso presente nas crostas negras, placas, plaquetas e desagregação granular nos monumentos graníticos do Porto.

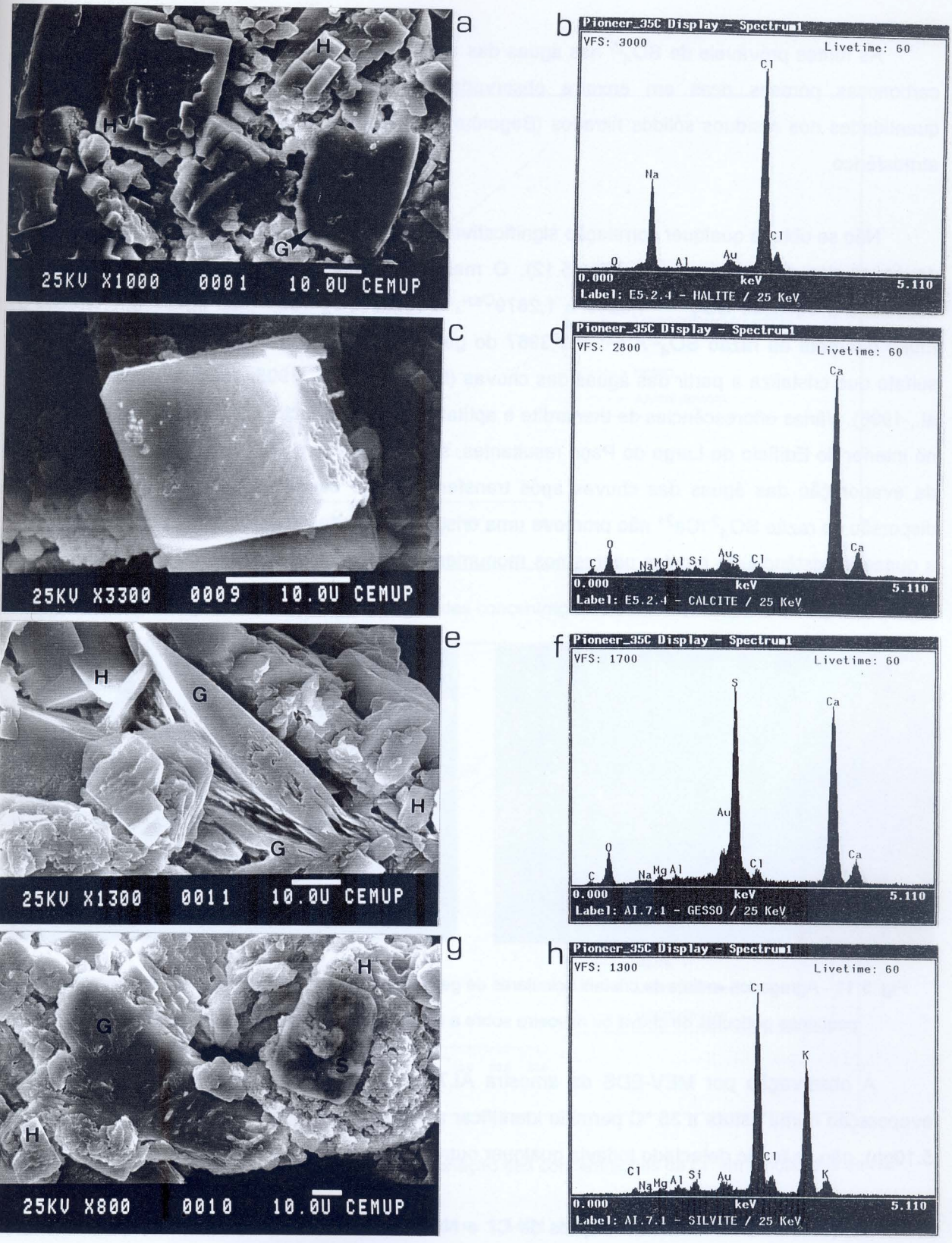

Fig. 5.10 - Observação por MEV-EDS dos minerais de sais solúveis presentes em amostras de águas das chuvas após evaporação.

Amostra obtida no Porto: a) cristais de halite (H) e gesso (G); b) espectro da halite; c) d) romboedro e espectro da calcite; amostra obtida em Braga: e) cristais de halite e gesso; f) espectro do gesso; g) cristais de halite, gesso e silvite (S); h) espectro da silvite.

As fontes prováveis de SO_4^{2-} nas águas das chuvas do Porto devem ser as cinzas volantes carbonosas porosas ricas em enxofre observadas e analisadas no MEV-EDS em grandes quantidades nos resíduos sólidos filtrados (Begonha e Sequeira Braga, 1994) (Fig. 5.2b) e o SO_2 atmosférico.

Não se obteve qualquer correlação significativa entre os teores em Ca^{2+} e SO_4^{2-} das amostras de águas das chuvas de Braga (Fig. 5.12). O maior coeficiente de correlação (r = 0,319) está associado à equação $SO_4^{2-} = 1{,}3249 \times 1{,}2879^{Ca2+}$. A razão SO_4^{2-}/Ca^{2+} das águas das chuvas é muito diferente da razão $SO_4^{2-}/Ca^{2+} = 2{,}3967$ do gesso. Isto significa que o gesso não é o único sulfato que cristaliza a partir das águas das chuvas (Begonha et al., 1995, 1996; Sequeira Braga et al., 1996). Várias eflorescências de thenardite e aptitalite foram, de facto, observadas junto a janelas no interior do Edifício do Largo do Paço resultantes, segundo Alves e Sequeira Braga (1993, 1994), da evaporação das águas das chuvas após transferência por capilaridade do exterior. A grande dispersão da razão SO_4^{2-}/Ca^{2+} não promove uma cristalização extensiva do gesso, podendo explicar a quase inexistência de crostas negras nos monumentos de Braga e, em particular, no Edifício do Largo do Paço.



Fig. 5.11 - Agregados radiais de cristais aciculares de gesso resultantes provavelmente da evaporação de pequenas gotículas de chuva ou nevoeiro sobre a superfície hidrófuga do filme negro P5.140.

A observação por MEV-EDS da amostra AI.7.1 com razão SO_4^{2-}/Ca^{2+} igual a 1,92 após evaporação numa estufa a 35 °C permitiu identificar a halite, gesso (Fig. 5.10ef) e silvite (KCl) (Fig. 5.10gh), não se tendo detectado todavia qualquer outro sulfato além do gesso.

No que concerne às concentrações de Cl^- e Na^+, as águas das chuvas do Porto e de Braga denotam características idênticas. As concentrações dos dois iões das águas das chuvas do Porto e de Braga foram projectadas no mesmo diagrama cartesiano (Fig. 5.13), mas tratadas separadamente. A equação linear $Cl^- = -0{,}1004 + 1{,}6960\ Na^+$ foi ajustada aos valores do Porto, apresentando um elevado coeficiente de correlação (r = 0,970). A projecção da equação ajustada

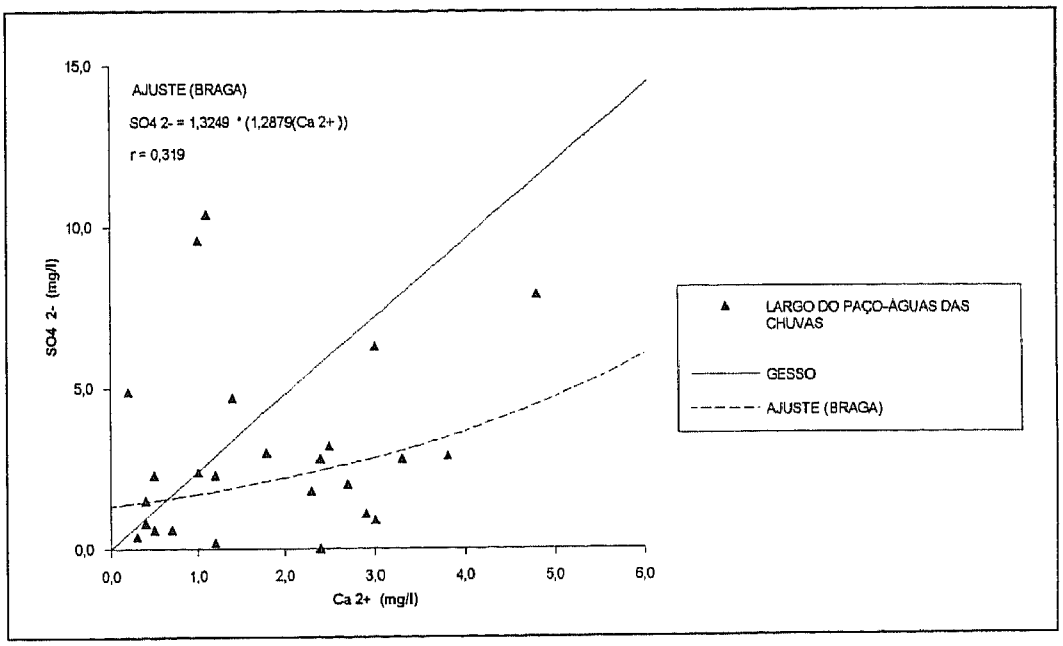

Fig. 5.12 - Águas das chuvas de Braga: variação das concentrações de Ca^{2+} em função das de SO_4^{2-}.

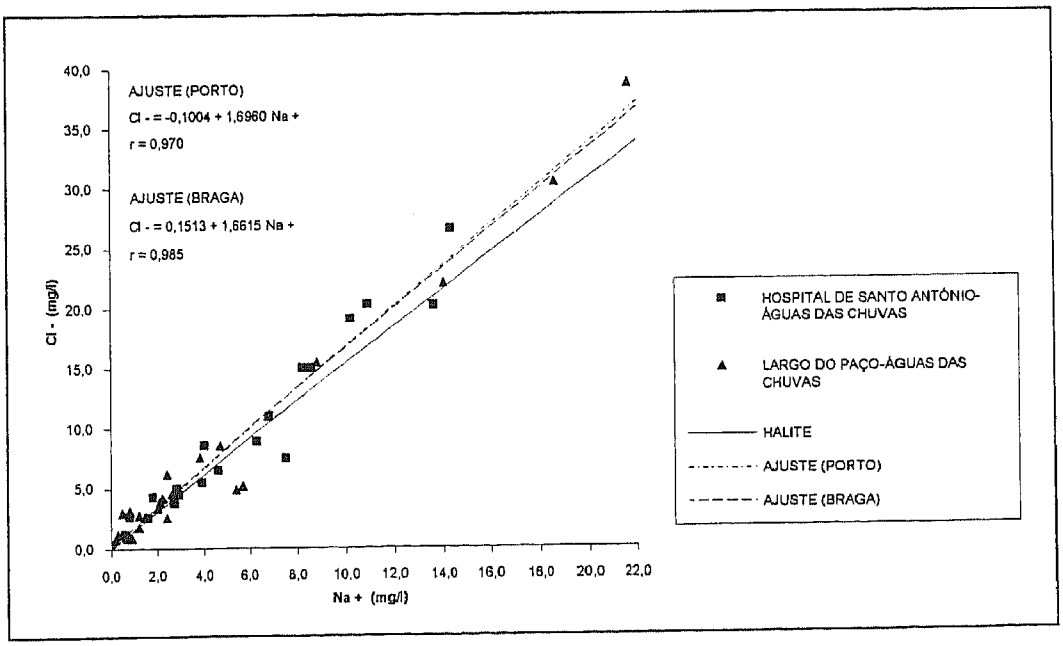

Fig. 5.13 - Águas das chuvas do Porto e de Braga: variação das concentrações de Cl^- em função das de Na^+.

quase coincide com a projecção da equação $Cl^- = 1,5421\ Na^+$ que caracteriza a composição da halite. Considerando os valores de Braga, obteve-se a equação linear $Cl^- = 0,1513 + 1,6615\ Na^+$ com elevado coeficiente de correlação (r = 0,985). A projecção desta equação também quase coincide com a projecção da composição da halite. A evaporação das águas das chuvas do Porto e de Braga conduzem à cristalização da halite, constituindo o único cloreto a precipitar em quantidades significativas, facto confirmado experimentalmente pela evaporação de amostras do Porto e de

Braga numa estufa a 35 °C. A água da chuva pode portanto ser a principal fonte da halite presente nas amostras afectadas por desagregação granular nos monumentos do Porto (Begonha e Sequeira Braga, 1993). Embora a halite seja o sal solúvel preponderante após a evaporação das águas das chuvas, o seu teor nas amostras de desagregação granular é muito baixo devido à sua elevada solubilidade na água relativamente ao gesso.

5.5 - CONCLUSÕES

Análises da qualidade do ar na cidade do Porto têm mostrado que os níveis de poluição ultrapassam frequentemente os valores guia e, por vezes, os valores limite impostos pela legislação portuguesa. Os níveis de poluição originam a deposição por via seca nas superfícies dos monumentos e edifícios de grandes quantidades de cinzas volantes esféricas de diversos tipos e, em especial, de cinzas volantes de superfície lisa aluminossilicatadas e de cinzas carbonosas porosas, bem como de partículas de gesso e halite.

A poluição atmosférica conduz à acidificação da precipitação devido à incorporação de dióxido de enxofre e de grande quantidade de cinzas volantes carbonosas porosas, ricas em enxofre, de elevada superfície específica e que contêm elementos metálicos de transição catalizadores da oxidação do dióxido de enxofre. A maior parte do ião sulfato presente nas águas das chuvas do Porto e de Braga não tem origem marinha, mas antropogénica. O valor do pH das águas das chuvas das duas cidades parece ser controlado pelas concentrações do ião hidrogenocarbonato, provavelmente relacionadas com a incorporação de partículas carbonatadas.

As análises químicas e os ensaios de evaporação das águas das chuvas do Porto mostram que a halite e o gesso são os únicos minerais de sais solúveis que precipitam em quantidades apreciáveis, estando de acordo com as mineralogias e os resultados das análises dos extractos solúveis das diversas patologias encontradas nos monumentos graníticos da cidade, designadamente desagregação granular, placas, plaquetas e crostas negras. As águas das chuvas podem, portanto, ser consideradas, após a sua evaporação, como uma fonte importante dos principais minerais de sais solúveis responsáveis pelas deteriorações mais importantes dos monumentos graníticos do Porto.

No que concerne às águas das chuvas de Braga, as concentrações dos iões sódio e cloro e os ensaios de evaporação mostram que a halite é o único cloreto que precipita em quantidades apreciáveis, podendo ser consideradas como uma fonte importante da halite presente sobretudo nas pedras afectadas por desagregação granular. A grande dispersão da razão entre os iões cálcio e sulfato não promove a cristalização extensiva do gesso, proporcionando a precipitação de outros sulfatos. As composições das águas das chuvas podem assim justificar a quase inexistência de crostas negras nos monumentos graníticos da cidade.

Os resultados das análises químicas das águas das chuvas reflectem consequentemente o efeito da poluição do ar no Porto relativamente a Braga, cidade com menor grau de poluição antropogénica.

As águas de escorrência recolhidas em fachadas do Hospital de Santo António no Porto e do Edifício do Largo do Paço em Braga são respectivamente sulfato-cálcicas e hidrogenocarbonato-cálcicas. As águas das chuvas na fase de escorrência não precipitam qualquer sal solúvel, dissolvendo o gesso depositado nas paredes dos monumentos do Porto e apenas as argamassas das juntas nos monumentos de Braga, dada a reduzida importância do gesso nas fachadas destes últimos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos levados a efeito no presente trabalho conduziram à formulação das conclusões a seguir expostas.

Os estudos mineralógicos, químicos e das propriedades físicas realizados sobre as deteriorações das pedras de granito do Porto no Hospital de Santo António, Igreja do Carmo, Torre dos Clérigos e casa situada no número 2155 da Rua de S. Roque da Lameira mostraram que estas apresentavam diferentes graus de meteorização herdados da pedreira, aquando da sua construção.

A meteorização do granito do Porto, estudada em diversos perfis, é essencialmente esquelética. A percentagem média de minerais secundários é muito baixa, sendo em média de 2,4% na rocha meteorizada compacta e 8,7% nas arenas com a estrutura original conservada correspondentes às fases mais avançadas do processo de meteorização. A caulinite e a gibsite, minerais representativos de um elevado grau de evolução mineralógica, constituem os produtos finais de meteorização dos feldspatos, biotite e moscovite. Nas arenas de topo dos perfis, as perdas totais médias de material são de 41% relativamente à rocha sã. Do ponto de vista geotécnico, as arenas são solos residuais não plásticos ou de baixa plasticidade ($IP \leq 12\%$), maioritariamente bem graduados, contendo percentagem média significativa de finos (29,5%) e pequena percentagem média da fracção < 2 μm (6,2%), confirmando assim o carácter esquelético da meteorização.

Os valores da porosidade total, porosidade livre às quarenta e oito horas, densidade aparente, velocidade de propagação dos ultra-sons, resistência à compressão uniaxial e módulo de elasticidade tangente são sensíveis às variações do grau de meteorização do granito do Porto, podendo ser utilizados como parâmetros-índice da evolução do processo de meteorização. A porosidade livre às quarenta e oito horas é o parâmetro mais indicado na estimativa dos valores de outras propriedades físicas, facto que advém da facilidade e rapidez da sua determinação, não destruição dos provetes, grande sensibilidade à meteorização, correlacionando-se bem com o maior número de propriedades físicas. A velocidade de propagação dos ultra-sons e a densidade aparente são também indicadas na previsão dos resultados de outras propriedades, devendo ser utilizadas como parâmetros-índice na confirmação das estimativas calculadas a partir dos resultados da porosidade livre às quarenta e oito horas.

A cartografia das deteriorações mostrou que a desagregação granular e os filmes negros constituem as degradações mais frequentes nos monumentos graníticos da cidade do Porto. A desagregação granular está ligada à presença de sais muito solúveis como a halite, soda niter e thenardite, sais que precipitam nos poros mais finos e, em particular, nos pontos de contacto entre os grãos e nos estrangulamentos da rede porosa. A precipitação destes sais dá-se sob fortes concentrações das soluções naturais por evaporação, desenvolvendo pressões de cristalização muito elevadas que conduzem ao desengaste dos grãos. Devido à sua menor solubilidade, o gesso

cristaliza em primeiro lugar e nos poros de maiores dimensões, não introduzindo tensões significativas nas paredes da rede porosa, motivo pelo qual, a quantidade deste mineral não é proporcional à intensidade da desagregação granular. As pedras que exibem desagregação granular de maior intensidade localizam-se sobretudo nas zonas mais baixas das fachadas, estando associada à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo. As placas localizam-se, de um modo geral, imediatamente acima da desagregação granular, estando relacionadas com a cristalização e concentração de gesso no interior das pedras e segundo planos paralelos às suas superfícies exteriores. As crostas negras desenvolvem-se principalmente sob pormenores arquitectónicos ou escultóricos salientes ou recuados relativamente aos planos das fachadas, em áreas que permanecem húmidas durante períodos de tempo consideráveis, mas protegidas da acção directa da chuva, não estando submetidas a lixiviação. São zonas de concentração e cristalização de gesso sobre a superfície das pedras graníticas e de acumulação de aerossóis designadamente de cinzas volantes carbonosas porosas, cinzas volantes aluminossilicatadas de superfície lisa, poeiras silicatadas e sujidades. Os filmes negros recobrem sobretudo zonas expostas das fachadas não sujeitas a forte escorrência. Caracterizam-se por uma grande complexidade mineralógica e morfológica, sendo constituídos por uma enorme quantidade de partículas de reduzida dimensão agregadas por uma matriz de material homogéneo de natureza amorfa. De entre as referidas partículas destacam-se cristais xenomórficos de quartzo, feldspatos e micas, resultantes da deposição de poeiras do solo e das ruas, partículas ricas em ferro, de aspecto não cristalino, depositadas e coladas à matriz, cinzas volantes esféricas, de superfície lisa e composição química diversa, cinzas volantes esféricas porosas, de natureza carbonosa e raros ou inexistentes cristais de gesso. Observações microscópicas e análises químicas dos filmes negros e respectivos substratos graníticos mostraram a inexistência de uma variação gradual entre as duas formações, apresentando os filmes negros, relativamente aos respectivos substratos graníticos, um enriquecimento muito maior em ferro do que em enxofre e cálcio e menores teores em sílica. A origem do ferro deve ser atribuída, na sua grande maioria, à deposição de partículas de origem antropogénica ricas neste elemento e não à biotite do granito. As eflorescências ocorrem com carácter muito pontual, estando associadas a zonas inferiores sujeitas à ascensão capilar de soluções salinas a partir do solo, na face interior de paredes exteriores de salas aquecidas do rés-do-chão e, nas fachadas ou sobre juntas preenchidas com argamassas de cimento Portland ou sobre as pedras graníticas no contacto com as referidas argamassas. No primeiro caso, as eflorescências são constituídas por sulfatos pouco ou moderadamente solúveis como o gesso, a thenardite e a glauberite e por nitratos e cloretos muito solúveis, como a soda niter e a halite. Esta associação de sais com diferentes graus de solubilidade poderá advir, quer de episódios distintos de ascensão capilar de soluções salinas com composições diferentes quer de oscilações da altura da franja capilar durante o mesmo episódio de ascensão. No segundo caso, as eflorescências são de thenardite e singenite.

Os resultados das análises dos extractos solúveis revelaram a existência de uma forte correlação linear entre os teores de cálcio e sulfato das amostras do Hospital de Santo António. A recta ajustada quase coincide com a recta representativa da composição do gesso. Existe também uma elevada correlação linear entre os teores de sódio e cloreto das amostras de desagregação granular do mesmo monumento. A recta ajustada projecta-se na vizinhança da recta representativa da composição da halite. Os resultados dos extractos solúveis das amostras estão de acordo com os sais identificados pelas técnicas mineralógicas utilizadas nas várias deteriorações. De facto, o gesso é o principal mineral de sais solúveis presente nas crostas negras e placas, enquanto que o gesso ou o gesso e halite são os principais minerais de sais solúveis presentes nas amostras de desagregação granular.

Quer no granito são quer no meteorizado, o meio poroso é do tipo fissural, bem interligado e o coeficiente de Hirschwald apresenta valores médios muito elevados e praticamente constantes (87%), pelo que a porosidade livre às quarenta e oito horas por embebição em água é largamente dominante relativamente à porosidade retida. A distribuição dos raios dos acessos aos poros é bimodal no granito do Porto são e unimodal no granito meteorizado. Com a meteorização verifica-se um aumento da dimensão da classe principal dos raios dos acessos aos poros (0,09 a 0,20 μm no granito são e 0,25 a 0,65 μm no granito meteorizado) e uma maior concentração das dimensões destes em torno de uma classe principal. A microporosidade é francamente dominante relativamente à macroporosidade tanto na granito são como no meteorizado. O coeficiente de capilaridade B é muito elevado no granito meteorizado, pelo que a velocidade de transferência capilar de soluções no granito é muito rápida, aumentando, tal como o coeficiente de capilaridade A, com a meteorização. O comportamento do granito meteorizado não se afasta significativamente do de um material poroso perfeitamente homogéneo com uma porometria unimodal, excepto quando a porosidade livre às quarenta e oito horas é superior a 7%.

No que concerne aos provetes obtidos no Hospital de Santo António, as pedras utilizadas aquando da construção do monumento apresentavam valores muito elevados do coeficiente de capilaridade B e do fluxo de evaporação constante q. Os valores dos coeficientes B e A são menores e mais homogéneos nas pedras afectadas por desagregação granular do que nas pedras afectadas por placas, tal como aliás sucede com a porosidade livre às quarenta e oito horas. Nos provetes com placas, a maior parte do vapor de água é evaporado no interior do meio poroso, contrariamente ao que sucede nos restantes provetes. Além disso, como o intervalo de tempo, durante o qual a evaporação se realiza na superfície dos provetes, é maior nos provetes com placas do que nos restantes, a cinética de dessaturação dos provetes com placas é 3,0 vezes menor do que a dos provetes exteriores ou interiores das pedras afectadas por desagregação granular e, cerca de 6,4 vezes menor que a dos provetes das pedras retiradas de paredes interiores do hospital, não deterioradas após a construção. Estes resultados reflectem as características da rede porosa dos

granitos meteorizados, essencialmente unimodal, bem interconectada e do tipo fissural, possibilitando a rápida transferência das soluções em direcção à superfície de evaporação, permitindo fornecer a quantidade de água necessária para manter a superfície de evaporação saturada bem como obter fluxos de evaporação constantes e muito elevados durante a primeira fase de evaporação. Os resultados dos provetes com placas parecem traduzir também as características da rede porosa das placas, constituída por uma maior percentagem de macroporos, aumentando a proporção de vapor de água evaporado no interior da rede porosa.

A rede porosa da argamassa de cimento Portland revela uma distribuição trimodal dos raios dos acessos aos poros, apresentando três classes principais com dimensões inferiores ou iguais a 0,15 μm, a mais importante das quais corresponde a raios dos acessos inferiores a 0,00375 μm. Atendendo ao facto de a argamassa apresentar uma porosidade total muito superior à de qualquer amostra de granito do Porto dos monumentos da cidade, o valor absoluto da microporosidade é elevado (11%). Durante a fase de evaporação e, em virtude de serem mais porosas e terem uma porometria mais fina, as argamassas de cimento Portland desempenham o papel de reservatórios de água, permanecendo mais tempo húmidas do que as pedras de granito do Porto adjacentes, originando-se um fluxo de água no sentido da argamassa de cimento Portland para as pedras adjacentes de granito. Assim, as argamassas de cimento Portland fornecem sobretudo os iões alcalinos sódio e potássio que se combinam com os iões sulfato e nitrato das soluções, formando, no Hospital de Santo António, eflorescências constituídas por sais solúveis como a thenardite, glauberite, singenite e soda niter. As características do meio poroso das argamassas de cimento Portland permitem portanto explicar o aumento da intensidade da desagregação granular das pedras de granito junto ao contacto com as juntas, devido à cristalização de sais solúveis alcalinos no interior da rede porosa do granito.

Análises da qualidade do ar na cidade do Porto têm mostrado que os níveis de poluição ultrapassam frequentemente os valores guia e, por vezes, os valores limite impostos pela legislação portuguesa. Os níveis de poluição originam a deposição por via seca nas superfícies dos monumentos e edifícios de grandes quantidades de cinzas volantes esféricas de diversos tipos, bem como de partículas de gesso e halite. A poluição atmosférica conduz à acidificação da precipitação devido à incorporação de dióxido de enxofre e de grande quantidade de cinzas volantes carbonosas porosas, ricas em enxofre, de elevada superfície específica e que contêm elementos metálicos de transição, catalizadores da oxidação do dióxido de enxofre. A maior parte do sulfato presente nas águas das chuvas do Porto e de Braga não tem origem marinha, mas antropogénica. O valor do pH das águas das chuvas das duas cidades parece ser controlado pelas concentrações do ião hidrogenocarbonato, provavelmente relacionadas com a incorporação de partículas carbonatadas.

As análises químicas e os ensaios de evaporação das águas das chuvas do Porto mostram que a halite e o gesso são os únicos minerais de sais solúveis que precipitam em quantidades apreciáveis. As águas das chuvas podem, portanto, ser consideradas, após a sua evaporação, como uma fonte importante dos principais minerais de sais solúveis responsáveis pelas deteriorações mais importantes dos monumentos graníticos do Porto. No que concerne às águas das chuvas de Braga, as concentrações dos iões sódio e cloro e os ensaios de evaporação mostram que a halite é o único cloreto que precipita em quantidades apreciáveis. A grande dispersão da razão entre os iões cálcio e sulfato não promove a cristalização extensiva do gesso, proporcionando a precipitação de outros sulfatos. As composições das águas das chuvas podem assim justificar a quase inexistência de crostas negras nos monumentos graníticos da cidade. Os resultados das análises químicas das águas das chuvas reflectem consequentemente o efeito da poluição do ar no Porto, cidade litoral industrial, relativamente a Braga, mais distante do mar e com menor grau de poluição antropogénica.

As águas de escorrência recolhidas em fachadas do Hospital de Santo António no Porto e do Edifício do Largo do Paço em Braga não precipitam qualquer sal solúvel, dissolvendo o gesso depositado nas paredes dos monumentos do Porto e apenas as argamassas das juntas nos monumentos de Braga, dada a reduzida importância do gesso nas fachadas destes últimos.

Na sequência da exposição das formulações a que este trabalho soube conduzir, apresentam-se os mecanismos de deterioração relacionados com os factores principais intervenientes no processo de degradação das pedras graníticas dos monumentos do Porto.

O estado avançado de deterioração da generalidade dos monumentos e edifícios graníticos da cidade do Porto advém principalmente da conjunção de quatro factores: do estado de meteorização inicial das pedras graníticas utilizadas na construção, da proximidade do Oceano Atlântico, da utilização generalizada de argamassas de cimento Portland em juntas e da poluição atmosférica no presente século.

As pedras de granito do Porto utilizadas nos monumentos e edifícios apresentavam diferentes estados de meteorização herdados das pedreiras, aquando da sua construção, caracterizando-se por um meio poroso do tipo fissural, homogéneo, unimodal, bem interligado que proporciona velocidades de transferência por capilaridade e cinéticas de evaporação muito rápidas das soluções salinas, permitindo a concentração e cristalização dos sais solúveis no interior da rede porosa ou sobre a superfície exterior das pedras, conforme o local e a orientação da pedra, o seu grau de meteorização e de deterioração, a humidade relativa e a velocidade de arejamento da camada de ar em contacto com a pedra.

A proximidade do Atlântico repercute-se na elevada precipitação média anual, na composição essencialmente cloreto-sódica das águas das chuvas, na elevada humidade relativa do ar com formação de nevoeiros frequentes e, na presença de aerossóis de origem marinha. A cristalização da halite no interior da rede porosa do granito do Porto a partir da evaporação das águas das chuvas que penetram por capilaridade no interior das pedras está directamente associada ao grande desenvolvimento e intensidade da desagregação granular nos monumentos e edifícios da cidade, reflectindo o papel desempenhado pela proximidade do oceano.

A utilização generalizada de argamassas de cimento Portland nas juntas em trabalhos de conservação e restauro conduziu a uma aceleração da velocidade de degradação da pedra devido, em grande parte, à reacção dos iões sulfato e nitrato das soluções salinas com os iões sódio e potássio das argamassas, formando sais alcalinos muito solúveis responsáveis pelo aumento da intensidade da desagregação granular do granito próximo das juntas.

No presente século, o aumento da poluição do ar traduziu-se no incremento não só da concentração do dióxido de enxofre, mas também na velocidade de deposição por via seca de partículas agressivas de origem antropogénica e na acidificação e variação na composição das águas das chuvas e nevoeiros. A deposição seca nas superfícies dos monumentos e edifícios do gesso, dos aerossóis e partículas agressivas resultantes da queima de combustíveis fósseis em centrais de produção de energia, em grandes complexos industriais e nos veículos automóveis, assim como de partículas com origem no desgaste de determinados componentes dos veículos automóveis têm grande importância no decaimento da pedra uma vez que reagem com as primeiras fracções das águas das chuvas ácidas em cada episódio de precipitação.

As águas das chuvas do Porto e sobretudo as das primeiras fracções de cada episódio de precipitação, mais ácidas e ricas em sais solúveis, constituem per si uma das principais fontes do gesso encontrado nos monumentos e edifícios da cidade. Após reagirem com o material anteriormente depositado por via seca e com as argamassas de cimento Portland, formam soluções com elevados teores em sais solúveis que penetram directamente ou por ascensão capilar a partir do solo na rede porosa das pedras graníticas. O granito do Porto não reage quimicamente com as soluções salinas, mas apenas possibilita o seu rápido transporte e evaporação e a consequente cristalização dos sais solúveis no interior da rede porosa ou sobre a superfície exterior das pedras, originando as diversas patologias encontradas nos monumentos e edifícios da cidade do Porto. A deterioração da pedra constitui um fenómeno de natureza dominantemente física, resultando das tensões geradas principamente no interior da rede porosa pelas forças de cristalização derivadas dos sucessivos ciclos de cristalização e dissolução dos minerais de sais solúveis.

A evolução nos últimos anos dos elevados índices de poluição do ar na cidade do Porto e, o emprego generalizado de materiais agressivos como argamassas de cimento Portland em trabalhos de conservação e restauro de muitos monumentos e edifícios da cidade não parecem apontar para uma diminuição gradual da velocidade de decaimento da pedra, mas para a sua aceleração, sendo pois urgente implementar as medidas que impeçam a inexorável destruição do património edificado da cidade.

Dado não ser eticamente aconselhável nem economicamente exequível a substituição de grande número de pedras por outras de granito do Porto são, nem ser possível diminuir a influência do Atlântico no processo de decaimento da pedra, deverão ser estabelecidas derminadas disposições normativas que diminuam drasticamente a influência negativa dos restantes dois principais factores intervenientes na evolução do grau de deterioração da pedra, isto é, o emprego de argamassas de cimento Portland e o impacte da poluição atmosférica.

Dever-se-ia efectuar um estudo experimental sobre as composições e características do meio poroso das argamassas a utilizar futuramente em trabalhos de recuperação, conservação e restauro dos edifícios e monumentos, de modo a obter argamassas simultaneamente isentas de álcalis solúveis e com um meio poroso com características tais que impedissem o papel de reservatório de água e de soluções salinas actualmente desempenhado pelas argamassas de cimento Portland que acelera o processo de degradação do granito.

No que concerne ao impacte da poluição do ar, é urgente a tomada de resoluções por parte do poder político no controlo eficaz das fontes industriais poluentes bem como da proibição ou diminuição do trânsito automóvel no centro da cidade, presentemente muito intenso e responsável por algumas das maiores concentrações locais de poluição.

Investigações futuras deveriam incidir igualmente nos processos de limpeza, tratamento, recuperação e protecção das pedras afectadas pelas diferentes patologias, recorrendo designadamente a estudos experimentais dos produtos e técnicas de aplicação a empregar em cada caso.

REFERÊNCIAS

ACCARDO, G.; TABASSO, M.L.; MASSA, S. e ROSSI-DORIA, P., 1978 - "Measurements of porosity and of mechanical resistance in order to evaluate the state of deterioration of some stones" in *Proceedings Colloque International UNESCO - RILEM Altération et Protection des Monuments en Pierre-Paris 1978*, 22 pp.

AIRES-BARROS, L., 1971 - "*Alteração e alterabilidade de rochas ígneas*" - LNEC, Lisboa, 57 pp.

AIRES-BARROS, L., 1978 - "Comparative study between rates of experimental laboratory weathering of rocks and their natural environment weathering decay" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 18, pp. 169-174.

AIRES-BARROS, L., 1991a - "Os monumentos e a doença da pedra" - *Colóquio/Ciências*, 3, Nº. 9, pp. 59-74.

AIRES-BARROS, L., 1991b - "*Alteração e alterabilidade de rochas*" - Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, 384 pp.

AIRES-BARROS, L., 1994 - "Methodologies and innovative techniques in monuments stone decay studies: the case of Monastery of Jerónimos, Lisbon" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, vol. 8, Nº. 1, pp. 16-23.

AIRES-BARROS, L., 1996 - "Monitoring of some meteorological variables related with hygroscopic products occurring at monuments of the Mediterranean basin" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 57-73.

AIRES-BARROS, L. e ALVES, L.M., 1988 - "Geoquímica e génese das "crostas negras" dos calcários dos portais do Mosteiro dos Jerónimos" - *Geociências*, vol. 3, fasc. 1-2, Aveiro, pp. 217-223.

AIRES-BARROS, L.; ALVES, L.M.; CARMO, A.M.M.; GRAÇA, R.C.; MAURÍCIO, A.J. e RIBEIRO, M.I.M., 1990 - "Weathering and air pollution action on limestones of Jerónimos Monastery, Lisbon - Portugal" - *Memórias e Notícias*, Nº.109, Coimbra, pp.117-130.

AIRES-BARROS, L. e BASTO, M.J., 1993 - "As partículas sólidas da atmosfera envolvente dos Jerónimos e a minero - química das suas crostas de alteracão" in *Proceedings IX Semana de Geoquímica e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa-Porto 1993*, (eds. F. Noronha, M. Marques e P. Nogueira), Porto, pp. 515-518.

AIRES-BARROS, L.; BASTO, M.J. e PEREIRA, A., 1995 - "Os minerais das patologias do portal da Igreja de Santa Cruz em Coimbra" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto*

1995, (coord. F. Sodré Borges e M.M. Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 151-154.

AIRES-BARROS, L.; GRAÇA, R.C.; ALVES, L.M.; CARMO, A.M.M. e RIBEIRO, M.I.M., 1991 - "Stone decay: effects of weathering and air pollution - the case of Jerónimos monastery, Lisbon, Portugal" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 876-880.

AIRES-BARROS, L. e MAURÍCIO, A., 1995a - "Análise multivariada aplicada ao estudo da relação entre a presença de colónias de líquenes e causas possíveis no claustro do Mosteiro dos Jerónimos" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto 1995*, (coord. F. Sodré Borges e M.M. Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 155-159.

AIRES-BARROS, L. e MAURÍCIO, A., 1995b - "Forecast of spacio-temporal probability of salt efflorescence occurrences on monuments stones" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto 1995*, (coord. F. Sodré Borges e M.M. Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 161-167.

AIRES-BARROS, L. e MAURÍCIO, A., 1996 - "Chronology, probability estimations and salt efflorescence occurrences forecasts on monumental building stones surfaces" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 497-511.

AIRES-BARROS, L. e MOURAZ MIRANDA, A., 1979 - "A alteração laboratorial de rochas pelo extractor de Soxhlet e sua repercussão na oxidação $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ e na variação da densidade aparente" - *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, T. LXIV, pp. 243-256.

ALESSANDRINI, G.; BUGINI, R.; FOLLI, L.; REALINI, M. e TONIOLO, L., 1992 - "The compositional ratios of mortars. Comparison between chemical and petrographical methods" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992*, (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 2, Lisboa, pp. 667-675.

ALMEIDA, A., 1994 - "*Geoquímica, petrogénese e potencialidades metalogénicas dos granitos peraluminosos de duas micas do Complexo de Cabeceiras de Basto*" - Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, 305 pp.

ALMEIDA, A.; LETERRIER, J. e NORONHA, F., 1997 - "Estudos isotópicos U-Pb em granitos de duas micas sintectónicos no maciço de Cabeceiras de Basto (Norte de Portugal)" in *Proceedings X Semana de Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa-Braga 1997*, pp. 365-368.

ALMEIDA, A.; NORONHA, F. e LETERRIER, J., 1995 - "Estudo geoquímico do Complexo granítico de Cabeceiras de Basto: implicações petrogenéticas e metalogénicas" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto 1995*, (coord. F. Sodré Borges e M.M. Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 687-691.

ALVES, C.; JEANNETTE, D. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1993 - "Origin of porosity in the Braga granite and implications in Braga (NW Portugal) monuments degradation" - *Terra abstracts*, Nº. 1, vol. 5, EUG VII, Strasbourg, p. 621.

ALVES, C. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1993 - "Sais solúveis presentes em monumentos graníticos de Braga" in *Proceedings IX Semana de Geoquímica e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa-Porto 1993*, (eds. F. Noronha, M. Marques e P. Nogueira), Porto, pp. 525-529.

ALVES, C. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1994 - "Acção deteriorante da cristalização de sais em monumentos graníticos (um exemplo em Braga, Portugal)" in *Proceedings Scientific Meeting - Granitic Materials and Historical Monuments-Braga 1994*, Braga.

ALVES, C. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1995 - "Transferências de soluções e deterioração de materiais graníticos aplicados em monumentos de Braga (Portugal)" in *Proceedings 1º Congresso Internacional da Pedra Natural-Lisboa 1995*, pp. 281-292.

ALVES, C. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1996 - "Salt systems on granitic monuments (Braga - NW Portugal" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 109-114.

ALVES, C.; SEQUEIRA BRAGA, M.A. e HAMMECKER, C., 1996 - "Water transfer and decay of granitic stones in monuments" - *C.R. Académie Sciences de Paris*, T. 323, Série IIa, Paris, pp. 397-402.

ALVIM FERRAZ, M.C., 1993 - "A evolução da qualidade do ar na área do Porto de 1986 a 1991" - *Ingenium, Revista da Ordem dos Engenheiros*, Dezembro 1993, pp. 65-71.

ALVIM FERRAZ, M.C. e FARIA FERRAZ, M.C., 1988 - "Evolution of air pollution in Oporto area" - *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 11, Nº. 1, pp. 43-58.

ALVIM FERRAZ, M.C. e FARIA FERRAZ, M.C., 1990 - "*A qualidade do ar na área do Porto em 1989/90 - sua evolução desde 1986*" - Direcção Regional do Ambiente e dos Recursos Naturais, Comissão de Coordenação da Região Norte, Porto,108 pp.

ALVIM FERRAZ, M.C.; FARIA FERRAZ, M.C.; FERRAZ, J.M. e FONSECA, P.I., 1988-89 - "Air pollution and lung diseases in Oporto area" - *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 11, Nº. 2, pp. 183-192.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION e WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1992 - "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*" 18th edition, (eds. A.E. Greenberg, L.S. Clesceri e A.D. Eaton).

AMICARELLI, V.; TABASSO, M.L. e PELLEGRINO, E., 1991 - "Il finestrone absidale della Cattedrale di Bari. Indagini preliminari alla redazione del progetto di restauro" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici - Bressanone 1991* (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 299-311.

AMOROSO, G.G. e FASSINA, V., 1983 - "*Stone decay and Conservation*" - Elsevier, Materials Science Monographs, 11, 453 pp.

ANON, 1970 - "The logging of rock cores for engineering purposes" - *Quarterly Journal of Engineering Geology*, vol. 3, pp. 1-24.

ANON, 1972 - "The preparation of maps and plans in terms of engineering geology" - *Quarterly Journal of Engineering Geology*, vol. 5, pp. 295-382.

ARNOLD, A., 1976 - "Behaviour of some soluble saltsin stone deterioration" in *Proceedings 2nd International Symposium on the Deterioration of Building Stones-Athens 1976*, pp. 27-36.

ARNOLD, A., 1978 - "Documentation sur l' altération et la conservation des monuments en pierre" - in *Proceedings Colloque International UNESCO/RILEM Altération et protection des Monuments en pierre-Paris 1978*, sect. 1.2, pp. 1-31.

ARNOLD, A., 1984 - "Determination of mineral salts from monuments" - *Studies in Conservation*, vol. 29, pp. 129-138.

ARNOLD, A., 1996 - "Origin and behaviour of some salts in context of weathering on monuments" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and*

Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 133-139.

ARNOLD, A. e KUENG, A., 1985 - "Crystallization and habits of salt efflorescences on walls I - methods of investigation and habits" in *Proceedings 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lausanne 1985*, pp. 255-267.

ARNOLD, A. e ZEHNDER, K., 1985 - "Crystallization and habits of salt efflorescences on walls II - conditions of crystallization" in *Proceedings 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lausanne 1985*, pp. 269-277.

ARNOLD, A. e ZEHNDER, K., 1987 - "Monitoring wall paintings affected by soluble salts" in *Proceedings Symposium The Conservation of Wall Paintings-London 1987*, (ed. Sharon Cather), Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, pp. 103-135.

ARNOLD, A. e ZEHNDER, K., 1988 - "Decay of stony materials by salts on humid atmosphere" in *Proceedings 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Torun 1988*, pp. 138-148.

ARNOLD, A. e ZEHNDER, K., 1989 - "Salt weathering on monuments" in *Proceedings 1st Symposium La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Bari 1989*, (ed. Fulvio Zezza), Grafo, Brescia, pp. 31-58.

ARQUIVO DA VENERÁVEL ORDEM TERCEIRA DO CARMO - Livro 1º. das Resoluções da Mesa da Venerável Ordem Terceira de Nossa Mãe e Senhora do Carmo 1753 - 1812, (Livro Nº. 5), folha 27v.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 1, Livro Nº. 1, folhas 38 a 41.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 7, folhas 280 e 289.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 7, folha 313.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folha 41v.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folhas 45v e 46.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folha 90v.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 8, folhas 103v e 104.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 21, folha 29.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção D, Banco 8, Livro Nº. 21, folha 47.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Secção H, Banco 8, Livro Nº. 21, folha 86.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - Relatorio dos Trabalhos da Mesa Administradora da Santa Casa da Misericordia do Porto, durante o anno economico de 1870-1871 (58 pp.), Imprensa da Livraria Franceza e Nacional, Porto, 1871, pp. 35-36.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - E-3-20, Obras, 7, Hospital de Santo António, 1 - Escadas de acesso para as enfermarias - Condições d' arrematação das obras a fazer, 7 d' Abril de 1886.

ARQUIVO HISTÓRICO DA SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO (A.H.S.C.M.P.) - E-3-20, Obras, 7, Hospital de Santo António, 1 - Reforma das enfermarias da Sra. da Piedade e Rozario - Descrição das obras, 18 de Outubro de 1886.

ASTM C 33, 1993 - "Standard specification for concrete aggregates" in *Annual Book of ASTM Standards*, pp. 10-16.

ASTM C 88, 1981 - "Standard test method for soundness of aggregates by use of sodium sulfate or magnesium sulfate" in *Annual Book of ASTM Standards - Concrete and Mineral Aggregates (Including Manual of Aggregate and Concrete Testing)*, part 14.

ASTM C 227, 1990 - "Standard test method for potential alkali reactivity of cement-aggregate combinations (mortar-bar-method)" in *Annual Book of ASTM Standards*, pp. 129-133.

ASTM D 2487-93, 1993 - "Classification of Soils for Engineering purposes (Unified Soil Classification System" in *Annual Book of ASTM Standards Soil and Rock*, pp. 207-216.

ATZENI, C.; MASSIDDA, L. e SANNA, U., 1991 - "Considerazioni sulla applicazione della legge di Darcy nello studio dell' assorbimento capillare in rocce porose" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici - Bressanone 1991* (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 203-213.

AUSSET, P.; LEFEVRE, R. e PHILIPPON, J., 1991 - "Atmospheric alumino - silicate microspherules inside the black crust of altered limestone at Fontevraud Abbey (France)" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 452-455.

BACCI, P.; DEL MONTE, M.; SABBIONI, C. e ZAPPIA, G., 1991 - "Black crusts as air pollution indicators" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 462-464.

BANNERY, F.; GAUDICHET, A.; LEFEVRE, R. e AUSSET, P., 1993 - "Présence de microsuies soufrées dans l' atmosphère d' Arles: influence possible sur la primatiale Saint Trophime" in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris 1993*, (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, vol. 1, London, pp. 43-50.

BARREIROS MARTINS, J., 1987 - "*Resultados dos ensaios das amostras 121 a 125 de S. João da Madeira*" - Universidade do Minho, Braga.

BAUDRACCO, J.; BEL, M. e PERAMI, R., 1982 - Effects de l' altération sur quelques propriétés méchaniques du granite du Sidobre (France)" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 25, pp. 33-38.

BAYNES, F.J. e DEARMAN, W.R., 1978a - "The microfabric of a chemically weathered granite" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 18, pp. 91-100.

BAYNES, F.J. e DEARMAN, W.R., 1978b - "The relationship between the microfabric and the engineering properties of weathered granite" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 18, pp. 191-197.

BAYNES, F.J. e DEARMAN, W.R., 1978c - "Scanning electron microscope studies of weathered rocks: a review of nomenclature and methods" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 18, pp. 199-204.

BAYNES, F.J.; DEARMAN, W.R. e IRFAN, T.Y., 1978 - "Practical assessment of grade in a weathered granite" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 18, pp. 101-109.

BEAUCOURT, F., 1975 - "Les types d' altérations des roches calcaires: caractères chimiques et pétrographiques" in *Les Monuments Historiques de la France - La Maladie de la Pierre*, numéro hors série, pp. 21-26.

BEAUCOURT, F e JATON, C., 1975 - "Morphologie des altérations des calcaires" in *Les Monuments Historiques de la France - La Maladie de la Pierre*, numéro hors série, pp. 16-21.

BEETSMA, J.J., 1995 - "*The late Proterozoic / Paleozoic and Hercynian crustal evolution of the Iberian massif, N Portugal - as traced by geochemistry and Sr-Nd-Pb isotope systematics of pre-Hercynian terrigenous sediments and Hercynian granitoids*" - Tese de Doutoramento, Vrije Universiteit te Amsterdam, Amsterdam, 223 pp.

BEGONHA, A., 1989 - "*Alteração das rochas graníticas do Norte e Centro de Portugal - uma contribuição*" - Tese de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 249 pp.

BEGONHA, A., 1991 - "Profundidade de alteração de maciços graníticos do Norte e Centro de Portugal - análise de possíveis correlações" in *Proceedings 4º Congresso Nacional de Geotecnia-Lisboa 1991*, vol. 1, Lisboa, pp. 275-284.

BEGONHA, A.; JEANNETTE, D.; HAMMECKER, C. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1994 - "Physical characteristics of the Oporto granite related to stone decay in monuments" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 541-546.

BEGONHA, A. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1993 - "Stone weathering and deterioration in a granitic monument" in *Proceedings ISRM International Symposium on Safety and Environmental Issues in Rock Engineering Eurock' 93-Lisboa 1993*, (eds. Ribeiro e Sousa e Grossmann), Balkema, Rotterdam, pp. 267-274.

BEGONHA, A. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1994 - "Stone decay in the Hospital de Santo António: the role of granite weathering and the impact of air pollution" in *Proceedings Scientific Meeting - Granitic Materials and Historical Monuments-Braga 1994*, Braga.

BEGONHA, A. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1995 - "A meteorização do granito do Porto" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto 1995*, (coord. F. Sodré Borges e M.M.

Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 171-175.

BEGONHA, A. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1996a - "Characterization of black crusts and thin black layers in granitic monuments: the role of air pollution" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp.121-126.

BEGONHA, A. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1996b - "Black crusts and thin black layers in granitic monuments: their characterization and the role of air pollution" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 371-375.

BEGONHA, A.; SEQUEIRA BRAGA, M.A. e GOMES DA SILVA, F., 1995 - "A acção da água da chuva na meteorização de monumentos graníticos" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto 1995*, (coord. F. Sodré Borges e M.M. Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 177-181.

BEGONHA, A.; SEQUEIRA BRAGA, M.A. e GOMES DA SILVA, F., 1996 - "Rain water as a source of the soluble salts responsible for stone decay in the granitic monuments of Oporto and Braga - Portugal" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 481-487.

BEHLEN, A.; WITTENBURG, C.; STEIGER, M. e DANNECKER, W., 1996 - "Dry deposition of NO, NO_2, HONO, HNO_3, and PAN on historical building stones" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 377-385.

BERNABE, E.; BROMBLET, P. e ROBERT, M., 1995 - "Rôle de la cristallisation du natron dans la désagrégation sableuse d' un monument granitique en Bretagne" - *C.R. Académie Sciences de Paris*, T. 320, Série II a, Paris, pp. 571-578.

BERNABE, E.; BROMBLET, P. e VERGES-BELMIN, V., 1996 - "Presence of calcium monochloro-aluminate and ettringite in the original masonry core mortar of a granitic monument. Relation with the granular disintegration of the ashlars" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de*

Compostela 1994, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 115-119.

BISCONTIN, G.; CRISTINELLI, G.; MARAVELAKI, P.; MARIGO, A.; VIANELLO, G. e ZENDRI, E., 1991 - "Indagini conoscitive per un progetto di restauro del Portale di Santa Maria dei Servi a Venezia" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici - Bressanone 1991* (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 813-833.

BISCONTIN, G.; DRIUSSI, G.; MARAVELAKI, P. e ZENDRI, E., 1993 - "Physical-chemical investigations of stone architectonic surfaces in Venice: the Scuola Grande dei Carmini" in *Proceedings International Workshop Conservation of Architectural Surfaces: Stones and Wall Covering-Venezia 1992*, (eds. G. Biscontin e L. Graziano), Il Cardo, pp. 125-136.

BISDOM, E.B.A., 1967a - "The role of micro-cracks systems in the spheroidal weathering of an intrusive granite in Galicia (NW Spain)" - *Geologie en Mijnbouw*, 46, pp. 333-340.

BISDOM, E.B.A., 1967b - "Micromorphology of a weathered granite near the Ria de Arosa (NW Spain)" - *Leidse Geologische Mededelingen*, 37, Leyde, pp. 33-67.

BÖHM, C.B., 1992 - "Weathering of the Nydegg bridge in Berne, Switzerland" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 2, Lisboa, pp. 979-988.

BRAGA REIS, M.O., 1986 - "*Análise por difracção de raios X - aplicação no domínio dos materiais de construção*" - LNEC, Lisboa, ICT-ITMC 4, Lisboa, 24 pp.

BRAGA REIS, M.O. e SANTOS SILVA, A., 1996 - "Recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão por reacções álcalis-sílica" in *Proceedings 6º. Encontro Nacional sobre Estruturas Pré-Esforçadas-Lisboa 1996*, LNEC, Lisboa, pp. 2-25-2-36.

BRAGA REIS, M.O.; SILVA, H.S. e SANTOS SILVA, A., 1996 - "Ocorrência de reacções álcalis-inerte em Portugal: estudos de casos" in *Proceedings 6º. Encontro Nacional sobre Estruturas Pré-Esforçadas-Lisboa 1996*, LNEC, Lisboa, pp. 2-37-2-48.

BRILHA, J.B.R., 1992 - "*Estudo da tipologia das alterações do leucogranito no jazigo de caulino de Campados (Esposende): a meteorização responsável pela caulinização*" - Trabalho de Síntese, Universidade do Minho, Braga, 176 pp.

BRILHA, J.B.R. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1991 - "Génese do jazigo de caulino de Campados (Esposende)" in *Proceedings III Congresso Nacional de Geologia-Coimbra 1991* - Resumo.

BRILHA, J.B.R. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1995 - "A decomposição de espectros de difracção de raios X no estudo de minerais de argila-um exemplo do complexo vulcânico de Lisboa" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto 1995*, (coord. F. Sodré Borges e M.M. Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 613-617.

BRILHA, J.B.R.; SEQUEIRA BRAGA, M.A. e MEUNIER, A., 1991 - "Muscovites and biotites kaolinization of the Campados kaolin deposit (Esposende - NW Portugal)" in *Proceedings 7th Euroclay Conference-Dresden ' 91*, Greifswald 1991, pp. 153-154.

BROMBLET, P., 1989 - "*Les dégradations des pierres gréseuses des temples de Karnak (Egypte). Analyse pétrologique des mécanismes, et histoire de ces dégradations*" - Tese de Doutoramento, Université de Paris VII, Paris, 201 pp.

BROMBLET, P.; BERNABE, E. e VERGES-BELMIN, V., 1996 - "Petrophysical investigations on the origin of scaling of a microgranular magmatic rock associated to granite in the monuments from Brittany (France)" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 73-78.

BRUM FERREIRA, A., 1979 - "Os mantos de alteração e o modelado das regiões graníticas" - *Finisterra*, vol. XIV, Nº. 28, pp. 218-244.

BUTLER, T.J., 1988 - "Composition of particles dry deposited to an inert surface at Ithaca, New York" - *Atmospheric Environment*, vol. 22, Nº. 5, pp. 895-900.

BUZEK, F. e ŠRÁMEK, J., 1985 - "Sulfur isotopes in the study of stone monument conservation" - *Studies in Conservation*, vol. 30, Nº. 4, pp. 171-176.

CAMUFFO, D., 1988 - "Surface moisture and conservation" - *European Cultural Heritage Newsletter*, vol. 2, Nº. 5, pp. 6-10.

CAMUFFO, D., 1996 - "The role of climate on stone weathering" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 157-165.

CAMUFFO, D. e BERNARDI, A., 1990 - "Atmospheric pollution and deterioration of monuments" in *Proceedings Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones-Pavia 1990.*

CAMUFFO, D. e BERNARDI, A., 1991a - "Indoor and outdoor microclimate case studies: the Trajan Column and Sistine Chapel" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 295-305.

CAMUFFO, D. e BERNARDI, A., 1991b - "Analisi microclimatica al cenaculo Vinciano" - Edizione congiunta *Bollettino Geofisico / European Cultural Heritage Newsletter on Research*, Anno XIV, Nº. 3, 75 pp.

CAMUFFO, D. e BERNARDI, A., 1995 - "The microclimate of the Sistine Chapel" - Edizione congiunta *Bollettino Geofisico / European Cultural Heritage Newsletter on Research*, Anno 18, Nº. 2, pp. 7-32.

CAMUFFO, D.; BERNARDI, A., e ZANETTI, M., 1988 - "Analysis of the real- time measurement of pH of rainfall at Padova, Italy: seasonal variation and meteorological aspects" - *The Science of the Total Environment*, 71, pp. 187-200.

CARPENTER, R.L.; CLARK, R.D. e SU, Y.F., 1980 - "Fly ash from electrostatic precipitators: characterization of large spheres" - *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 30, Nº. 6, pp. 679-681.

CARRÍNGTON DA COSTA, J. e TEIXEIRA, C., 1957 - "*Carta Geológica de Portugal na escala 1 / 50000 - Notícia explicativa da folha 9-C - Porto*", Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 38 pp.

CARTA GEOTÉCNICA DO PORTO, 1995 - Câmara Municipal do Porto, Coba, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Volume I - Memória e Desenhos, Tomo 1 - Memória, (Coordenação de Ricardo Oliveira e Cristina Cunha Gomes), Porto, 166 pp.

CARVALHO, M.R.E., 1989 - "*HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água - rocha. Aplicações*" - Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, Lisboa, 238 pp.

CASAL PORTO, M., 1989 - "*Estudio de la alteración del granito en los edificios de interés histórico de la provincia de La Coruña*" - Tese de doutoramento, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 273 pp.

CASAL PORTO, M., DELGADO RODRIGUES, J. e SILVA HERMO, B., 1992 - "Construction materials and decay problems of Salomé church in Santiago de Compostela" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 3-10.

CASAL PORTO, M.; SILVA HERMO, B.M. e DELGADO RODRIGUES, J., 1991 - "Agents and forms of weathering in granitic rocks used in monuments" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 439-442.

CASAL PORTO, M.; SILVA HERMO, B.M. e GUITIÁN, F., 1989 - "Estado de alteración del granito en edificios monumentales en Santiago y La Coruña" - *Cuaderno do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, vol. 14, pp. 43-54.

CASTRO, E., 1974 - "Determination of the pore-size distribution in stones by means of the moisture suction" - *LNEC, Memória*, Nº. 441, Lisboa, 11 pp.

CASTRO, E., 1977 - "Détermination de la porométrie et de la surface spécifique des pierres par des essais de succion" - *LNEC, Memória*, Nº. 490, Lisboa, 16 pp.

CASTRO, E., 1979a - "Les méthodes de succion dans l' étude de l' altération des pierres" - *LNEC, Memória*, Nº. 516, Lisboa, 29 pp.

CASTRO, E., 1979b - "Évaluation de l' hygroscopicité des pierres" - *LNEC, Memória*, Nº. 526, Lisboa, 22 pp.

CASTRO, E., 1981 - "Quelques études sur l' efficacité et la durabilité de deux traitements appliqués à un calcaire" - *LNEC, Memória*, Nº. 563, Lisboa, 13 pp.

CASTRO, E., 1983 - "Studies on stone treatments" - *LNEC, Memória*, Nº. 584, Lisboa, 6 pp.

CASTRO, E., 1988 - "The interest of pore-size distribution in the identification of marbles suction methods" - *LNEC, Memória*, Nº. 721, Lisboa, 12 pp.

CASTRO, E. e CRAVO, M.R., 1987 - "A civilização e a deterioração dos monumentos de pedra" - *LNEC, Memória*, Nº. 689, Lisboa, 10 pp.

CASTRO, E. e DELGADO RODRIGUES, J., 1989 - "A alteração e a conservação da Cruz de Portugal, em Silves" - *LNEC, Memória*, Nº. 732, Lisboa, 11 pp.

CASTRO, E.; DELGADO RODRIGUES, J. e CRAVO, M.R.T., 1985 - "Étude du nettoyage de la façade d' une église à Lisbonne (Igreja da Conceição Velha)" - *LNEC, Memória,* Nº. 657, Lisboa, 7 pp.

CASTRO, E.; DELGADO RODRIGUES, J. e CRAVO, M.R.T., 1988 - "Étude du nettoyage d' un monument en granite" - *LNEC, Memória,* Nº. 715, Lisboa, 10 pp.

CEB, 1992 - COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON - "*Durable concrete structures: design guide*" Thomas Telford Ltd., 112 pp.

CEB, 1997 - COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON - "*New approach to durability design: an example for carbonation induced corrosion*", Bulletin 238, 138 pp.

CHABAS, A. e LEFEVRE, R.A., 1996 - "Sea-salt crystallization from atmospheric aerosols at Delos archaeological site (Cyclades Islands, Greece)" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996,* (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 193-200.

CHAROLA, A.E. e WEBER, J., 1992 - "The hydration-dehydration mechanism of sodium sulphate" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 2, Lisboa, pp. 581-590.

CHENG, R.J.; MOHNEN, V.A.; SHEN, T.T.; CURRENT, M. e HUDSON, J.B., 1976 - "Characterization of particles from power plants" - *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 26, Nº. 8, pp. 787-790.

CHIARI, G.; FIORA, F. e COMPAGNONI, R., 1991 - "Studio dell' alterazione della pietra dell' Arco di Augusto a Susa (Piemonte, Italia)" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici - Bressanone 1991* (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 347-353.

CHRISTARAS, B., 1991 - "Méthode d' évaluation de l' altération et modification des propriétés mécaniques des granites en Grèce du Nord" - *Bulletin of Engineering Geology*, Nº. 43, pp. 21-26.

CLARKE, A.G. e RADOJEVIC, M., 1987 - "Oxidation of SO_2 in rainwater and its role in acid rain chemistry" - *Atmospheric Environment*, vol. 21, Nº. 5, pp. 1115-1123.

COLELLA, R.G.; CIOFFI, R. e PALUMBO, M., 1991 - "L' alterazione della trachite d' Ischia nella facciata del Duomo di Amalfi: analisi e prospettive" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura:*

Struttura e Superfici - Bressanone 1991 (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 497-513.

COOPER, T.P., 1989 - "Effects of air pollution on historic buildings and monuments" - *European Community R&D on Environmental Protection Research Reviews*, Publication Nº. EUR 11626 of the Commission of the European Communities, 56 pp.

COOPER, T.P., 1993 - "Conservation of historic buildings, monuments and associated cultural property" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research,* vol. 7, Nº. 1-4, pp. 43-48.

COOPER, T.P., 1994 - "Effects of air pollution on historic buildings and monuments (1986-1990). Scientific basis for conservation: air pollution levels, stone decay rates and their interrelation at historic monuments" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research,* vol. 8, Nº. 2, pp. 13-21.

COOPER, T.P.; DOWDING, P.; LEWIS, J.O.; MULVIN, L.; O' BRIEN, P.; OLLEY, J. e O' DALY, G., 1991 - "Contribution of calcium from limestone and mortar to the decay of granite walling" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 456-461.

COOPER, T.P.; DUFFY, A.; O'BRIEN, P.; BELL, E. e LYONS, F., 1993 - "Conservation of historic buildings at Trinity College, Dublin" in *Alteración de Granitos y rocas afines - Proceedings Workshop Alteración de Granitos y rocas afines, empleados como materiales de construcción-Ávila 1991*, (eds. Vicente Hernández, Molina Ballesteros e Rives Arnau), C.S.I.C., Madrid, pp. 59-65.

COTELO NEIVA, J.M. e CASTRO, T.L., 1950 - "O granito de S. Gens e o jazigo de caulino da Senhora da Hora (Porto)" - *Memórias e Notícias*, Nº. 28, Coimbra, pp. 49-66.

COTELO NEIVA, J.M.; NEIVA, A.M.R. e GODINHO, M.M., 1965 - "Meteorização do granito em clima temperado quente - a alteração do granito de Pisões (Montalegre)" - *Memórias e Notícias*, Nº. 60, Coimbra, pp. 33-51.

CRAMMOND, N.J. e HALLIWELL, M.A., 1995 - "The thaumasite form of sulfate attack in concretes containing a source of carbonate ions - a microstructural overview" in *Proceedings Second CANMET/ACI International Symposium Advances in Concrete Technology-Las Vegas 1995*, (ed. V.M. Malhotra), pp. 357-380.

CRAVO, M.R.T., 1995 - "Alteração da pedra da Igreja de São Gonçalo de Amarante: a acção dos pombos" - *Monumentos*, Nº. 3, pp. 36-41.

CUNHA E FREITAS, E.A., 1956 - "*Memória histórica da Ordem Terceira de Nossa Senhora do Carmo da Cidade do Porto*" - Memória comemorativa do segundo centenário da fundação da Igreja da Ordem Terceira do Carmo, do Porto, 29 de Agosto de 1756 - 29 de Agosto de 1956, 179 pp.

DEARMAN, W.R., 1974 - "Weathering classification in the characterisation of rock for engineering purposes in British practice" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 9, pp. 33-42.

DEARMAN, W.R., 1976 - "Weathering classification in the characterisation of rock: a revision" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 13, pp. 123-127.

DEARMAN, W.R. e IRFAN, T.Y., 1978 - "Assessment of the degree of weathering in granite using petrographic and physical index tests" in *Proceedings Colloque International UNESCO - RILEM Altération et Protection des Monuments en Pierre-Paris 1978*, 35 pp.

DEARMAN, W.R.; TÜRK, N.; IRFAN, Y. e ROWSHANEI, H., 1987 - "Detection of rock material variation by sonic velocity zoning" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 35, pp. 3-8.

DEBON, F. e LE FORT, P., 1983 - "A chemical - mineralogical classification of common plutonic rocks and associations" - *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*, 73, pp. 135-149.

DELGADO RODRIGUES, J., 1978 - "Some problems raised by the study of the weathering of igneous rocks" in *Proceedings Colloque International UNESCO - RILEM Altération et Protection des Monuments en Pierre-Paris 1978*, 16 pp.

DELGADO RODRIGUES, J., 1991 - "Causes, mechanisms and measurement of damage in stone monuments" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 124-137.

DELGADO RODRIGUES, J., 1993a - "Conservation of granitic rocks with application to megalithic monuments - granitix" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, vol. 7, Nº. 1-4, pp. 27-33.

DELGADO RODRIGUES, J., 1993b - "Stone conservation in Portugal: problems, methods and means" in *Proceedings International Workshop Conservation of Architectural Surfaces: Stones and Wall Covering-Venezia 1992*, (eds. G. Biscontin e L. Graziano), Il Cardo, pp. 147-154.

DELGADO RODRIGUES, J., 1993c - "Incógnitas e problemas relativos à conservação de rochas graníticas e a sua abordagem nos projectos STEP" in *Alteración de Granitos y rocas afines - Proceedings Workshop Alteración de Granitos y rocas afines, empleados como materiales de construcción-Ávila 1991*, (eds. Vicente Hernández, Molina Ballesteros e Rives Arnau), C.S.I.C., Madrid, pp. 67-73.

DELGADO RODRIGUES, J., 1996 - "Conclusions report - Project STEP-CT90-0110 - Conservation of granitic rocks with application to the megalithic monuments" in *Proceedings of the European Comission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 161-242.

DELGADO RODRIGUES, J. e CASTRO, E., 1989 - "Some remarks on the efficacy and harmfulness of stone cleaning" - *LNEC, Memória*, Nº. 739, Lisboa, 7 pp.

DELGADO RODRIGUES, J.; COSTA, D. e PINTO, A.P.F., 1996 - "Use of water absorption characteristics for the study of stone treatments" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 319-324.

DELGADO RODRIGUES, J. e GIL SARAIVA, J.A., 1985 - "Experimental and theoretical approach to the study of the mechanism of wind erosion of stone in monuments" - *LNEC, Memória*, Nº. 654, Lisboa, 9 pp.

DELGADO RODRIGUES, J.; MOURA, M.R.M. e SOARES DA SILVA, J.C., 1994 - "Limpeza da Torre dos Clérigos - estudos realizados e trabalhos executados" - *Monumentos*, Nº. 1, pp. 68-75.

DELGADO RODRIGUES, J. e PRUDÊNCIO, M.I., 1992 - "Characteristics and genesis of the calcite deposits of the Jerónimos monastery, Lisbon, Portugal" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992*, (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 3, Lisboa, pp. 1383-1391.

DEL MONTE, M., 1991 - "The cultural heritage: causes of damage" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 78-89.

DEL MONTE, M., 1992 - "Stone monuments and air pollution: magnification of damage caused by previous biodegradation phenomena" - *European Cultural Heritage Newsletter*, vol. 6, Nº. 2, pp. 23-30.

DEL MONTE, M. e ROSSI, P., 1992 - "Effetto sui materiali dei componenti cristallini disciolti nelle deposizioni umide" - *European Cultural Heritage Newsletter*, vol. 6, Nº. 4, pp. 40-49.

DEL MONTE M. e SABBIONI, C., 1987 - "Glassy spherical particles on stone" - *European Cultural Heritage Newsletter*, vol. 1, Nº. 4, pp. 4-7.

DEL MONTE, M.; SABBIONI, C.; VENTURA, A. e ZAPPIA, G., 1984a - "Crystal growth from carbonaceous particles" - *The Science of the Total Environment*, 36, pp. 247-254.

DEL MONTE, M.; SABBIONI, C. e VITTORI, O., 1981 - "Airborne carbon particles and marble deterioration" - *Atmospheric Environment*, vol. 15, Nº. 5, pp. 645-652.

DEL MONTE, M.; SABBIONI, C. e VITTORI, O., 1984b - "Urban stone sulphation and oil-fired carbonaceous particles" - *The Science of the Total Environment*, 36, pp. 369-376.

DERBEZ, M. e LEFEVRE, R.A., 1996 - "Le contenu microparticulaire des croûtes gypseuses de la Cathédrale Saint-Gatien de Tours - comparaison avec l' air et la pluie" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 359-370.

DIAS, G.T., 1987 - "*Mineralogia e petrologia de granitos Hercínicos associados a mineralizações filonianas de Sn-W (Minho, Portugal)*" - Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 304 pp.

DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS DO NORTE, 1994 - "*Relatório de análise da qualidade do ar 1993*" - Comissão de Gestão do Ar da Área do Porto, Porto, 26 pp.

DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS DO NORTE, 1995 - "*Relatório de análise da qualidade do ar 1994*" - Comissão de Gestão do Ar da Área do Porto, Porto, 41 pp.

DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS DO NORTE, 1996 - "*Relatório de análise da qualidade do ar 1995*" - Comissão de Gestão do Ar da Área do Porto, Porto, 41 pp.

DIRECÇÃO REGIONAL DO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS DO NORTE, 1997 - "*Relatório de análise da qualidade do ar 1996*" - Comissão de Gestão do Ar da Área do Porto, Porto, 49 pp.

DOBEREINER, L.; DURVILLE, J.L. e RESTITUITO, J., 1993 - "Weathering of the Massiac gneiss (Massif Central, France)" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 47, pp. 79-96.

DOHENE, E, 1994 - "In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observations at high magnification using the environmental scanning electron microscope" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 143-150.

DUDAS, M.J. e WARREN, C.J., 1988 - "Submicroscopic structure and characteristics of intermediate-calcium fly ash" in *Proceedings Materials Research Society Symposium*, pp. 309-316.

DUFFY, A.P. e PERRY, S.H., 1994 - "The effects of mortars on granite decay" - in *Proceedings Conference Granite Weathering and Conservation-Dublin 1993*, (eds. E. Bell e T.P. Cooper), Dublin, pp.1-9.

DUFFY, A.P. e PERRY, S.H., 1996 - "The mechanisms and causes of Portland limestone decay - a case study" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 135-145.

DULLIEN, F.A.L., 1979 - "*Porous media - fluid transport and pore structure*" - Academic Press, Inc., Second Edition, 1992, 574 pp.

DZUBAY, T.G. e MAMANE, Y., 1989 - "Use of electron microscopy data in receptor models for PM-10" - *Atmospheric Environment*, vol. 23, Nº. 2, pp. 467-476.

ESBERT, R.M.; MARCOS, R.M.; ORDAZ, J.; MONTOTO, M.; SUÁREZ DEL RÍO, L.M., RUIZ DE ARGANDOÑA, V.G.; CALLEJA, L.; ALONSO, F.J. e RODRIGUEZ-REY, A., 1989 - "Petrografía, propiedades físicas y durabilidad de algunas rocas utilizadas en el patrimonio monumental de Catalunya, España" - *Materiales de Construcción*, vol. 39, Nº. 214, pp. 37-47.

ESTEVES COELHO, A.M., 1996 - "Resistência dos betões aos sulfatos" in *Proceedings 6º. Encontro Nacional sobre Estruturas Pré-Esforçadas-Lisboa 1996*, LNEC, Lisboa, pp. 2-49-2-54.

FASSINA, V., 1992 - "The stone decay of the portal of the Basilica of SS. Giovanni e Paolo, in Venice" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-*

Lisboa 1992, (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 119-128.

FASSINA, V., 1994 - "The influence of atmospheric pollution and past treatments on stone weathering mechanisms of Venetian monuments" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research,* vol. 8, Nº. 2, pp. 23-35.

FASSINA, V., 1996 - "Neoformation decay products on monument' s surface due to marine spray and polluted atmosphere in relation to indoor and outdoor climate" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996,* (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 39-53.

FASSINA, V.; ARBIZZANI, R. e NACCARI, A., 1996c - "Salt efflorescence on the marble slabs of S. Maria dei Miracoli church: a survey on their origin and on the methodology of their removal" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996,* (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 523-534.

FASSINA, V.; LAZZARINI, L. e BISCONTIN, G., 1976 - "Effects of atmospheric pollutants on the composition of black crusts deposited on venetiam marbles and stones" in *Proceedings 2nd International Symposium The Deterioration of Building Stones-Athens 1976,* pp. 201-211.

FASSINA, V.; LAZZARINI, L.; BISCONTIN, G. e CALOGERO, S., 1982 - "Influenza del materiale particellare atmosferico sui processi di degradazione della pietra a Venezia" in *Proceedings 3rd International Symposium on the Deterioration and Preservation of Stones-Venezia 1979,* (ed. B. Badan), Libreria Progetto, Padova, pp. 43-54.

FASSINA, V.; MIGNUCCI, A.; NACCARI, A.; STEVAN, A.; CASSAR, J. e TORPIANO, A., 1996a - "Investigation on the moisture and salt migration in the wall masonry and on the presence of salt efflorescences on stone surface in the church of Sta. Marija Ta' Cwerra at Siggiewi, Malta" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996,* (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 293-308.

FASSINA, V.; MOROPOULOU, A. e RATTAZZI, A., 1996b - "Principal decay patterns on the archaeological site of Demeter Sanctuary in Eleusis: weathering mechanism" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996,* (ed. F. Zezza),

Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 311-321.

FASSINA, V. e ROSSETTI, M., 1994 - "Weathering of marble in relation to natural and anthropogenic agents on the Ca' d' Oro façade (Venice)" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 825-834.

FASSINA, V. e STEVAN, A.G., 1992a - "Microclimatic survey in S. Maria dei Miracoli church in Venice in relation to marble decay" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 355-364.

FASSINA, V. e STEVAN, A.G., 1992b - "Fogwater composition in Venice in relation to stone decay" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 365-374.

FEDDEMA, J.J. e MEIERDING, T.C., 1987 - "Marble weathering and air pollution in Philadelphia" - *Atmospheric Environment*, vol. 21, Nº. 1, pp. 143-157.

FERREIRA, N.; IGLESIAS, M.; NORONHA, F.; PEREIRA, E.; RIBEIRO, A. e RIBEIRO, M.L., 1987 - "Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico" in *Libro Homenaje a L.C. Garcia de Figuerola*, (ed. Rueda), Madrid, pp. 37-51.

FERREIRA ALVES, J.J.B., 1988 - "*O Porto na época dos Almadas - arquitectura, obras públicas*", Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, vol. I, Porto, 316 pp.

FERREIRA GOMES, L.M.; PISSARRA CAVALEIRO, V.M. e MACHADO SARAIVA, C.M.A., 1995 - "Contribuição para a caracterização geotécnica dos solos residuais graníticos da região da Covilhã" in *Proceedings 5º Congresso Nacional de Geotecnia-Coimbra 1995*, vol. 1, Coimbra, pp. 173-178.

FIMMEL, R.; MIRWALD, P.W. e BRÜGGERHOFF, St., 1996 - "Baumberg calcareous sandstone - a sensor material for various environmental influences - comparative results of a field exposure study" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996,* (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp.

FISHER, G.L.; CHANG, D.P.Y. e BRUMMER, M., 1976 - "Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mistery of the spheres" - *Science*, vol. 192, Nº. 4239, pp. 553-555.

FITZNER, B., 1990 - "Mapping of natural stone monuments - documentation of lithotypes and weathering forms" in *Proceedings Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones-Pavia 1990.*

FITZNER, B. e HEINRICHS, K., 1991 - "Weathering forms and rock characteristics of historical monuments carved from bedrocks in Petra, Jordan" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 908-911.

FITZNER, B. e HEINRICHS, K., 1994 - "Damage diagnosis at monuments carved from bedrocks in Petra, Jordan" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 663-671.

FITZNER, B.; HEINRICHS, K. e KOWNATZKI, R., 1992 - "Classification and mapping of weathering forms" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 2, Lisboa, pp. 957-968.

FITZNER, B.; HEINRICHS, K. e VOLKER, M., 1996a - "Model for salt weathering at maltese globigerina limestones" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 333-344.

FITZNER, B.; HEINRICHS, K. e VOLKER, M., 1996b - "Monument mapping - a contribution to monument preservation" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996,* (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 347-355.

FOOKES, P.G.; GOURLEY, C.S. e OHIKERE, C., 1988 - "Roch weathering in engineering time" - *Quarterly Journal of Engineering Geology*, vol. 21, pp. 33-57.

FORT, R.; LOPEZ DE ASCONA, M.C. e MINGARRO, F., 1995 - "Petrophysical properties of the stone material of the bell tower of the Cathedral of Toledo (Spain)" in *Proceedings 1º Congresso Internacional da Pedra Natural-Lisboa 1995*, pp. 315-323.

FREITAS, V.P., 1992 - "*Transferência de humidade em paredes de edifícios - análise do fenómeno de interface*" - Tese de Doutoramento. Universidade do Porto, Porto, 200 pp.

FREITAS, V.P.; ABRANTES, V. e CRAUSSE, P., 1996 - "Moisture migration in building walls - analysis of the interface phenomena" - *Building and Environment*, vol, 31, Nº. 2. pp. 99-108.

FREITAS, V.P.; BEGONHA, A. e TELES, M., 1997 - "*Parecer sobre o comportamento da envolvente e dos revestimentos em pedra da agência de Braga do Banco de Portugal*" - Instituto da Construção, Relatório - LFC / IC - 037.97, Porto, 33 pp.

FRITZ, B. e JEANNETTE, D., 1981 - "Pétrographie et contrôle géochimique expérimental de transformations superficielles de grès de monuments" - *Sciences Géologiques*, 34, 4, Strasbourg, pp. 193-208.

FURLAN, V., 1990 - "Causes, mechanisms and measurements of damage in cultural heritage materials. The state of the art - mortars, bricks and renderings" in *Proceedings Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones-Pavia 1990.*

FURLAN, V. e GIRARDET, F., 1992 - "Pollution atmosphérique et réactivité des pierres" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 153-161.

GAMON, T.I., 1983 - " A comparison of existing schemes for the engineering description and classification of weathered rocks in Hong Kong" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 28, pp. 225-232.

GARDNER, L.R., 1980 - "Mobilization of Al and Ti during weathering - isovolumetric geochemical evidence" - *Chemical Geology*, 30, pp. 151-165.

GAURI, K.L.; CHOWDHURY, A.N.; KULSHRESHTHA, N.P. e PUNURU, A.R, 1989 - "The sulfation of marble and the treatment of gypsum crusts" - *Studies in Conservation*, vol. 34, Nº. 4, pp. 201-206.

GIRARDET, F. e FURLAN, V., 1991 - "The ratio between the dry deposition of sulphur by aerosol and by gas on vertical stone surfaces" in *Proceedings European Symposium Science, Technology*

and European Heritage-Bologna 1989, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 350-353.

GLISENTI, A.; BISCONTIN, G. e VISCARDI, A., 1991 - "Valutazione di protettivi all' acqua ed in solvente per superfici lapidee" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici - Bressanone 1991* (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 473-484.

GOMES, R.J., 1961 - "Nota sobre o problema da alteração da pedra em monumentos de interesse histórico e artístico" - *LNEC, Memória*, Nº. 165, Lisboa, 7 pp.

GROSSI, C.M.; ESBERT, R.M. e SUÀREZ DEL RÍO, L.M., 1996 - "The application of the acoustic emission technique to stone decay by sodium sulphate in laboratory tests" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996,* (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 219-224.

GROSSI, C.M.; ESBERT, R.M. e SUÀREZ DEL RÍO, L.M., 1997a - "La emisión acústica aplicada al estudio del deterioro de la piedra en ensayos de cristalización con sulfato de sodio" - *Materiales de Construcción*, vol. 47, Nº. 245, pp. 5-15.

GROSSI, C.M.; ESBERT, R.M.; SUÀREZ DEL RÍO, L.M.; MONTOTO, M. e TABASSO, M.L., 1997b - "Acoustic emission monitoring to study sodium sulphate crystallization in monumental porous carbonate stones" - *Studies in Conservation*, vol. 42, Nº. 2, pp. 115-125.

GROUX, D., 1986 - "*Rapport d' etude Notre-Dame-la-Grande, Poitiers, Vienne - portail ouest*", Poitiers, 22 pp.

HAMMECKER, C., 1993 - "*Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en oeuvre*" - Tese de Doutoramento, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, 254 pp.

HAMMECKER, C.; ESBERT, R.M.A. e JEANNETTE, D., 1992 - "Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, F. Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 3, Lisboa, pp. 1053-1062.

HAMMECKER, C.; MERTZ, J.D.; FISCHER, C. e JEANNETTE, D., 1993 - "A geometrical model for numerical simulation of capillary imbibition in sedimentary rocks" - *Transport in Porous Media*, 12, pp. 125-141.

HANEEF, S.J.; DICKINSON, C.; JOHNSON, J.B.; THOMPSON, G.E. e WOOD, G.C., 1991 - "Degradation of coupled stones by artificial acid rain solution" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 469-473.

HARLAND, W.B.; ARMSTRONG, R.L.; COX, A.V.; CRAIG, L.E.; SMITH, A.G. e SMITH, D.G., 1989 - "*A geologic time scale 1989*", Cambridge University Press, Cambridge, 263 pp.

HENCHER, S.R. e MARTIN, R.P., 1982 - "The description and classification of weathered rocks in Hong Kong for engineering purposes" in *Proceedings Seventh Southeast Asian Geotechnical Conference-Hong Kong 1982*, pp. 125-142.

HENRIQUES, F.M.A., 1991 - "A conservação do património histórico edificado" *LNEC, Memória*, Nº. 775, Lisboa, 35 pp.

HORTA DA SILVA, J.A., 1974 - "Solos residuais de rochas graníticas de Angola: subsídio para o seu conhecimento Geológico-Geotécnico" - *Laboratório de Engenharia de Angola, Memória* Nº. 195, pp. 107-132.

HOWAT, M.D., 1985 - "Completely weathered granite - soil or rock ?" *Quaterly Journal of Engineering Geology*, vol. 18, pp. 199-206.

HUSAIN, L.; WEBBER, J.S.; CANELLI, E.; DUTKIEWICZ, V.A. e HALSTEAD, J.A., 1984 - "Mn/V ratio as a tracer of aerosol sulfate transport" - *Atmospheric Environment*, vol. 18, Nº. 6, pp. 1059-1071.

IAEG - INTERNATIONAL ASSOCIATION OF ENGINEERING GEOLOGY, 1981 - "Rock and soil description and classification for Enginnering Geological Mapping" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 24, pp. 235-274.

ILIEV, I.G., 1966 - "An attempt to estimate the degree of weathering of intrusive rocks from their physico-mechanical properties" in *Proceedings 1st Congress of the International Society of Rock Mechanics - Lisboa 1966*, vol I, pp, 109-114.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA E GEOFÍSICA, 1988 - "Normais climatológicas da região de "Entre Douro e Minho" e "Beira Litoral", correspondentes a 1941-1970", *O Clima de Portugal*, Fascículo XL, vol. 1, 1ª região, Lisboa, 123 pp.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA E GEOFÍSICA, 1990 - "Normais climatológicas da região de "Entre Douro e Minho" e "Beira Litoral", correspondentes a 1951-1980", *O Clima de Portugal*, Fascículo XLIX, vol. 1, 1ª região, Lisboa, 85 pp.

IRFAN, T.Y. e DEARMAN, W.R., 1978 - "The engineering petrography of a weathered granite in Cornwall, England" *Quaterly Journal of Engineering Geology*, vol. 11, pp. 233-244.

ISRM, 1978 - "Suggested methods for the quantitative description of discontinuities in rock masses" - *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts*, vol. 15, pp. 319-368.

JAFFREZO, J.L. e COLIN, J.L., 1996 - "Rain-aerosol coupling in urban area: scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes" - *Atmospheric Environment*, vol. 22, Nº. 5, pp. 929-935.

JEANNETTE, D., 1980 - "Les grès du Château du Landsberg: exemple d'évolution des grès vosgiens en milieu rural" - *Sciences Géologiques*, 33, 2, Strasbourg, pp. 111-118.

JEANNETTE, D., 1981 - "Modifications superficieles de grès en oeuvre dans les monuments alsaciens" - *Sciences Géologiques*, 34, 1, Strasbourg, pp. 37-46.

JEANNETTE, D., 1982 - "Altérations des grès des monuments alsaciens" - *Encyclopédie de l'Alsace*, vol. I, Strasbourg, pp. 163-168.

JEANNETTE, D., 1992 - "Morphologie et nomenclature des altérations" in *La Conservation de la Pierre Monumentale en France*, Presses du CNRS, Paris, pp. 51-72.

JEANNETTE, D. e HAMMECKER, C., 1992 - "Facteurs et mécanismes des altérations" in *La Conservation de la Pierre Monumentale en France*, Presses du CNRS, Paris, pp. 73-81.

JEANNETTE, D. e HAMMECKER, C., 1993 - "Importance des structures de porosité dans les altérations des pierres des monuments" in *Colloque Sédimentologie et Géochimie de la Surface à la mémoire de Georges Millot*, Paris, pp. 307-319.

JOHNSON, J.B.; HANEEF, S.J.; DICKINSON, C.; THOMPSON, G.E. e WOOD, G.C., 1991 - "Laboratory exposure chamber studies: pollutant and acid rain presentation rates and stone degradation" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 474 - 477.

JONES, M.S.; O' BRIEN, P.F.; HANEEF, S.J.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. e COOPER, T.P., 1996 - "A study of decay occurring in Leinster granite, house nº 9, Trinity college, Dublin" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 211-221.

KARPUZ, C. e PASAMEHMETOGLU, A.G., 1992 - "Rock mechanics characteristics of Ankara andesites in relation to their degree of weathering" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 39-46.

KLEMM, W. e SIEDEL, H., 1996 - "Sources of sulphate salt efflorescences at historical monuments - a geochemical study from Freiberg, Saxony" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 489-495.

KNÖFEL, D., 1991 - "Causes, mechanisms and measurement of damage in cultural heritage materials: the state of the art: concrete structures" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 138-148.

KOBRANOVA, V.N., 1989 - "*Petrophysics*", Mir Publishers, Springer Verlag, 375 pp.

LADEIRA, F.L. e MINETTE, E., 1984 - "A quantificação da alteração e da alterabilidade das rochas" - *Geotecnia*, Nº. 40, pp. 27-36.

LANSON, B. e BESSON, G., 1992 - "Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of X-ray patterns" - *Clays and Clay Minerals*, vol. 40, Nº. 1, pp, 40-52.

LANSON, B. e VELDE, B., 1992 - "Decomposition of X-ray diffraction patterns: a convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution" - *Clays and Clay Minerals*, vol. 40, Nº. 6, pp, 629-643.

LAUE, S.; BLÄUER BÖHM, C. e JEANNETTE, D., 1996 - "Saltweathering and porosity - examples from the the Crypt of St. Maria im Kapitol, Cologne" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 513-522.

LEE, D.S. e LONGHURST, J.W.S., 1992 - "A comparison between wet and bulk deposition at an urban site in the U.K." - *Water, Air and Soil Pollution*, 64, 3-4, pp. 635-648.

LEE, S.G. e FREITAS, M.H., 1988 - "Quantitative definition of highly weathered granite using the slake durability test" - *Géotechnique*, 38, Nº. 4, pp. 635-640.

LEFEVRE, R.A., 1992 - "Les effects de la pollution atmosphérique" in *La Conservation de la Pierre Monumentale en France*, Presses du CNRS, Paris, pp. 83-87.

LEFEVRE, R. e BOUGRAIN-DUBOURG, R., 1993 - "Global study of the atmospheric environment and air pollution in relation to restoring the romanesque portal of the primatial church of Saint-Trophime in Arles, France" in *Proceedings International Workshop Conservation of Architectural Surfaces: Stones and Wall Covering-Venezia 1992*, (eds. G. Biscontin e L. Graziano), Il Cardo, pp.137-145.

LEM, 1986 - "*Boletim de Ensaio Nº. 53 724 e 2º Relatório dos ensaios efectuados com o pó retirado da chaminé da aciaria da Fábrica da Maia da Siderurgia Nacional*", Porto, 45 pp.

LENNER, M., 1987 - "Nitrogen dioxide in exhaust emissions from motor vehicles" - *Atmospheric Environment*, vol. 21, Nº. 1, pp. 37-43.

LEROUEIL, S. e VAUGHAN, P.R., 1990 - "The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rocks" - *Géotechnique*, 40, Nº. 3, pp. 467-488.

LITTLE, A.L., 1969 - "The engineering classification of residual tropical soils" in *Proceedings Seventh International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering-Mexico 1969*, vol. 1, pp. 1-10.

LIVINGSTON, R.A., 1991 - "Atmospheric deposition and its measurement with regard to air pollution legislation to protect monuments" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 67-77.

LNEC, 1964 - "*Agregados - determinação da reactividade potencial (processo absorciométrico)*" - Especificação E 159, Lisboa, 5 pp.

LNEC, 1966a - "*Solos - preparação por via seca de amostras para ensaios de identificação*" - Especificação E 195, Lisboa, 2 pp.

LNEC, 1966b - "*Solos - Análise granulométrica*" - Especificação E 196, Lisboa, 9 pp.

LNEC, 1971 - "*Inertes para argamassas e betões - ensaio de reactividade com os sulfatos em presença de hidróxido de cálcio*" - Especificação E 251, Lisboa, 4 pp.

LNEC, 1985 - "*Estudos sobre tratamentos de protecção de pedras contra os agentes atmosféricos e a poluição*" - Proc. 54/11/7390 e Proc. 54/1/7881, Lisboa, 54 pp.

LNEC, 1987 - "*Estudos sobre a alteração e a conservação do pórtico da Igreja de Bravães*" - Proc. 54/1/8558, Obra 24/53/485, Lisboa, 24 pp.

LNEC, 1989 - "*Parecer sobre`a conservação do Pavimento da Biblioteca Joanina, em Coimbra*" - Relatório 245/89 - NP/NQ, Lisboa, 9 pp.

LNEC, 1990a - "*Estudos relativos à alteração e conservação da fachada da Igreja de Santa Cruz, em Coimbra*" - Relatório 176/90 - NP/NQ, Lisboa, 99 pp.

LNEC, 1990b - "*Parecer sobre o estado de conservação da platibanda e dos pináculos do Mosteiro de Santa Clara, em Vila do Conde*" - Relatório 217/90 - NP, Lisboa, 14 pp.

LNEC, 1990c - "*Estudos relativos à alteração e à conservação do granito do claustro do Mosteiro de Grijó, em Vila Nova de Gaia*" - Relatório 243/90 - GERO/NQ, Lisboa, 41 pp.

LNEC, 1991a - "*Estudo relativo à acção dos pombos sobre a pedra das igrejas do Carmo e dos Carmelitas, no Porto, e de São Gonçalo, em Amarante*" - Relatório 44/91 GERO/NQ, Lisboa, 27 pp.

LNEC,1991b - "*Estudo relativo à alteração e à conservação do granito da Torre dos Clérigos, no Porto*" - Relatório 70/91 - GERO/NQ, Lisboa, 18 pp.

LNEC, 1993 - "*Inertes para argamassas e betões: características e verificação da conformidade*" - Especificação E 373, Lisboa, 3 pp.

LNEC, 1996 - "*Betões - guia para a utilização de ligantes hidraúlicos*" - Especificação E 378, Lisboa, 11 pp.

LOFERSKI, P.J., 1981 - "Clay mineralogy of weathering profiles from the Carolina Piedmont" - *Southeastern Geology*, vol. 22, Nº. 4, pp. 193-202.

LÓPEZ, M.A.B., 1988 - "*Caracterizatión y estado de alteración quimica de los materiales empleados en la construcción de la Catedral de Sevilla*" - Tese de Doutoramento, Universidad de Sevilla, Sevilla, 336 pp.

LOUDON, P.A.; McLEA, R.K. e TLUCZEK, H.J., 1980 - "Geotechnical properties of a weathered granite" in *Proceedings South African Geotechnical Conference-Silverton 1980*, pp. 3-10.

LUMB, P., 1962 - The properties of decomposed granite" - *Géotechnique*, 12, pp. 226-243.

LUMB, P., 1982-83 - "Engineering properties of fresh and decomposed igneous rocks from Hong Kong" - *Engineering Geology*, 19, pp. 81-94.

MACIAS VAZQUEZ, F. e GUITIAN OJEA, F., 1980 - "La presencia de gibbsita en suelos de climas templados: una revision de los conocimientos actuales" - *Anales de Edafología y Agrobiología*, 39, pp. 301-341.

MAGALHÃES BASTO, A., 1931 - "*Origens e desenvolvimento de um grande estabelecimento de assistência e caridade (o Hospital de Santo António da Misericórdia do Porto)*" - Conferência pronunciada no mesmo hospital na sessão solene comemorativa do VII centenário de Santo António, Brochura impressa na Tipografia do Hospital de Alienados do Conde de Ferreira, 31pp.

MALHOA, M.; MONTEIRO, J.P. e PAIS, A., 1996 - "Revestimentos azulejares do Convento dos Grilos no Porto" - *Monumentos*, Nº. 5, pp. 57-67.

MAMANE, Y., 1987 - "Chemistry of precipitation in Israel" - *The Science of the Total Environment*, 61, pp. 1-13.

MAMANE, Y.; DAYAN, U. e MILLER, J.M., 1987 - "Contribution of alkaline and acidic sources to precipitation in Israel" - *The Science of the Total Environment*, 61, pp. 15-22.

MAMANE, Y. e DZUBAY, T.G., 1988 - "Fly ash concentrations in Philadelphia aerosol determined by electron microscopy" - *Water, Air, and Soil Pollution*, 37, pp. 389-405.

MAMANE, Y.; MILLER, J.L. e DZUBAY, T.G., 1986 - "Characterization of individual fly ash particles emitted from coal- and oil-fired power plants" - *Atmospheric Environment*, vol. 20, Nº. 11, pp. 2125-2135.

MAMILLAN, M., 1993 - "Méthodes d' évaluation de l' état d' altération des pierres des monuments" in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris 1993*, (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, vol. 2, London, pp. 775-783.

MARAVELAKI, P.; ZENDRI, E.; BISCONTIN, G. e REPACI, G., 1991 - "Indagini sulle superfici in pietra d' Istria a Venezia" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici - Bressanone 1991* (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 911-921.

MARKOPOULOS, T.; MARAVELAKI, P. e REPOUSKOU, E., 1994 - "The materials of the Venetian fortifications in Chania: properties, weathering forms and mechanisms" in *Proceedings 3º*

Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 687-692.

McGEE, E.S., 1992 - "Alteration crusts on a marble building: contributions from exposure" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 257-266.

McMAHON, D.J.; SANDBERG, P.; FOLLIARD, K. e MEHTA, P.K., 1992 - "Deterioration mechanisms of sodium sulfate" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 2, Lisboa, pp. 705-714.

MELLO MENDES, F.; AIRES-BARROS, L. e PERES RODRIGUES, F., 1966 - "The use of modal analysis in the mechanical characterization of rock masses" in *Proceedings 1st Congress of the International Society of Rock Mechanics - Lisboa 1966*, vol I, pp, 217-223.

MENG, B., 1992 - "Moisture - Transport - Relevant characterization of pore structure" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 387-396.

MENG, B., 1993 - "Characterization of pore structure for the interpretation of moisture transport" in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris 1993*, (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, vol. 1, London, pp. 155-162.

MERTZ, J.D., 1991 - "*Structures de porosité et propriétés de transport dans les grès*" - Tese de Doutoramento, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Sciences Géologiques, 90, Strasbourg, 149 p..

MILLER, D.F.; LAMB, D. e GERTLER, A.W., 1987 - "SO_2 oxidation in cloud drops containing NaCl or sea salt as condensation nuclei" - *Atmospheric Environment*, vol. 21, Nº. 4, pp. 991-993.

MILLOT, G. e BONIFAS, M., 1955 - "Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et bauxitisation" - *Bulletin Services Géologiques Alsace Lorraine*, 8, Strasbourg, pp. 3-20.

MILLOT, G.; COGNE, J.; JEANNETTE, D.; BESNUS, Y.; MONNET, B.; GURI, F. e SCHIMPF, A., 1967 - "La maladie des grès de la cathédrale de Strasbourg" - *Bulletin Services Géologiques Alsace Lorraine*, 20, 3, Strasbourg, pp.131-157.

MILLOT, G. e JEANNETTE, D., 1975 - "La maladie des pierres de grès: la cathédrale de Strasbourg" - *Les Monuments Historiques de la France - La Maladie de la Pierre*, numéro hors série, pp. 33-35.

MONTOTO, M.; ESBERT, R.M.; SUÁREZ DEL RÍO, L.M., RUIZ DE ARGANDOÑA, V.G. e GROSSI, C.M., 1990 - "Acoustic Emission / Microseismic Activity monitoring of salt crystallization for stone conservation" in *Proceedings Acoustic Emission in Civil Engineering and Acoustic Emission and Rock Fracture Mechanics-Kumamoto, Japan 1990.*

MOORE, D.M. e REYNOLDS, R.C., 1989 - "*X - Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*", Oxford University Press, New York, 332 pp.

MOURAZ MIRANDA, A., 1985a - "*Contribuição para o conhecimento da evolução mineralógica e geoquímica da meteorização no maciço eruptivo de Sintra*" - Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 249 pp.

MOURAZ MIRANDA, A., 1985b - "Algumas consequências geológicas e geotécnicas dos estudos de alteração das rochas" - *Geotécnico*, Nº. 1, Lisboa, pp. 73-84.

MOURAZ MIRANDA, A., 1986 - "Alteração experimental de rochas - a contribuição do Instituto Superior Técnico" - *Geotecnia*, Nº. 48, Estudo Complementar para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Minas, Instituto Superior Técnico, Lisboa, pp. 3-37.

MOYE, D.G., 1955 - "Engineering geology for the Snowy Mountains Scheme" - *Journal of the Institution of Engineers of Australia*, 27, pp. 287-298.

NEIVA, A.M.R., 1983 - "Geochemistry of granitic rocks and their micas from the west border of the Alvão Plateau, Northern Portugal" - *Chemie der Erde*, 42, pp. 31-44.

NEIVA, A.M.R., 1994 - "Dating and geochemistry of tin-bearing granitic rocks and their minerals from NE of Gerez mountain, Northern Portugal" - *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 17, pp. 65-82.

NEIVA, A.M.R. e GOMES, M.E.P., 1991 - "Geochemistry of the granitoid rocks and their minerals from Lixa do Alvão - Alfarela de Jales - Tourencinho (Vila Pouca de Aguiar, northern Portugal)" - *Chemical Geology*, 89, pp. 305-327.

NORD, A.G. e ERICSSON, T., 1993 - "Chemical analysis of the black layers on building stone" - *Studies in Conservation*, vol. 38, Nº. 1, pp. 25-35.

NORD, A.G. e TRONNER, K.,1990- "Air pollution stone deterioration products studied by XRD and other techniques" - in *Proceedings XVth Congress International Union of Crystallography-Bordeaux 1990.*

NORD, A.G. e TRONNER, K.,1991 - "*Stone weathering - air pollution effects evidenced by chemical analysis*" - Konserverings Tekniska Studier RIK 4, Riksantikvarieambetet och Statens Historiska Museer, Stockholm, 80 pp.

NORD, A.G. e TRONNER, K., 1992 - "Characterization of thin black layers" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 3, Lisboa, pp. 217-225.

NORONHA, F.; RAMOS, J.M.F.; REBELO, J.A.; RIBEIRO, A. e RIBEIRO, M.L., 1979 - "Essai de corrélation des phases de déformation Hercynienne dans fe Nord-Ouest Péninsulaire" - *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, vol. XXI, fasc. II-III, pp. 227-237.

NP 83, 1965 - "*Peso específico das partículas de um solo*" - 3 pp.

NP 143, 1969 - "*Solos - determinação dos limites de consistência*" - 6 pp.

NP 1040, 1974 - "*Pedras naturais - determinação da tensão de rotura por compressão*" - 2 pp.

NP 1378, 1976 - "*Agregados: ensaio de alteração pelo sulfato de sódio ou pelo sulfato de magnésio*" - 5 pp.

NP 1381, 1976 - "*Inertes para argamassas e betões: ensaio de reactividade potencial com os álcalis do ligante - processo da barra de argamassa*" - 6 pp.

NP 2064, 1991 - "*Cimentos - definições, composição, especificações e critérios de conformidade*" - 15 pp.

NP 2106, 1984 - "*Inertes para argamassas e betões: determinação do teor em sulfatos*" - 4 pp.

NP 4220, 1993 - "*Pozolanas para betão - definições, especificações e verificação da conformidade*" - 8 pp.

NP EN 196-2, 1996 - "*Métodos de ensaio de cimentos - parte 2: análise química de cimentos*" - 32pp.

NP EN 196-21, 1990 - "*Métodos de ensaio de cimentos - determinação do teor em cloretos, dióxido de carbono e álcalis nos cimentos*" - 21 pp.

NP ENV 206, 1993 - "*Betão - comportamento, produção, colocação e critérios de conformidade*" - 54 pp.

NP ENV 459-1, 1995 - "*Cal de construção - parte 1: definições, especificações e critérios de conformidade*" - 19 pp.

O' BRIEN, P.F.; COOPER, T.P.C. e LYONS, F., 1993 - "Granite decay research in Ireland" in *Alteración de Granitos y rocas afines - Proceedings Workshop Alteración de Granitos y rocas afines, empleados como materiales de construcción-Ávila 1991*, (eds. Vicente Hernández, Molina Ballesteros e Rives Arnau), C.S.I.C., Madrid, pp. 163-166.

O' BRIEN, P.; DOWDING, P.; COOPER, T.; MULVIN, L.; O' DALY, G.; OLLEY, J. e LEWIS, J.O., 1991 - "Time series analysis of anions and cations in runoff from daily washed and unwashed new limestone catchments at Trinity College Dublin during June 1988" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 535-539.

ONITSUKA, K., 1983 - "Mechanical properties of decomposed granite soils" in *Proceedings Seventh Asian Regional Conference-Haifa 1983*, vol. 1, pp. 352-357

ORDAZ, J. e ESBERT, R.S., 1985 - "Porosity and capillarity in some sandstone and dolomite monumental stones" in *Proceedings 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lausanne 1985*, pp. 93-102.

ORDÓÑEZ, S.; FORT, R. e GARCÍA DEL CURA, M.A., 1995 - "Pore size distribution in durability evaluation of porous limestones: Bateig stone (Alicante - Spain)" in *Proceedings 1º Congresso Internacional da Pedra Natural-Lisboa 1995*, pp. 325-333.

PAREKH, P.P. e HUSAIN, L., 1987 - "Fe/Mg ratio: a signature for local coal-fired power plants" - *Atmospheric Environment*, vol. 21, Nº. 8, pp. 1707-1712.

PARKER, A., 1970 - "An index of weathering for silicate rocks" - *Geological Magasine*, pp. 501-504.

PAULY, J.P., 1975 - "Pollution et climatologie - Historique et observation dans les différents stations climatiques" - *Les Monuments Historiques de la France - La Maladie de la Pierre*, numéro hors série, pp. 36-47.

PAVÍA SANTAMARÍA, S.; O' BRIEN, P. e COOPER, T.P., 1996 - "Petrographic examinations of cleaning methods for granite" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*,

(eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 423-427.

PÉDRO, G., 1993 - "Argiles des altérations et des sols" in *Colloque Sédimentologie et Géochimie de la Surface à la mémoire de Georges Millot*, Paris, pp. 1-17.

PELEG, M.; BURLA, E.; COHEN, I. e LURIA, M., 1989 - "Deterioration of Jerusalem limestone from air pollutants; field observations and laboratory simulation" - *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 12, Nº. 2, pp. 191-201.

PEREIRA, E., 1988 - "Soco Hercínico da Zona Centro-Ibérica - evolução geodinâmica" - *Geonovas*, vol. 10. pp. 13-35.

PÉREZ-ORTIZ, A.; ORDAZ, J.; ESBERT, R.M. e ALONSO, J., 1994 - "Microfissuring evolution of the granite from the Aleixos dolmen along the salt crystallization test" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 115-119.

PIANA, M., 1993 - "Problems of stone restoration in Venice: the arcades of St. Mark's" in *Proceedings International Workshop Conservation of Architectural Surfaces: Stones and Wall Covering-Venezia 1992*, (eds. G. Biscontin e L. Graziano), Il Cardo, pp. 181-185.

PINTO, A.P.F., 1993 - "*Conservação de pedras graníticas - estudo da acção de hidrófugos*" - Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 345 pp.

PINTO, A.P.F.; DELGADO RODRIGUES, J. e COSTA, D.R., 1994 - "Assessment of the efficacy and harmfulness of water repellents in granite" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 883-889

PIO, C.A.; SALGUEIRO, M.L. e NUNES, T.V., 1991 - "Seasonal and air-mass trajectory effects on rainwater quality at the South-Western European border" - *Atmospheric Environment*, vol. 25A, Nº. 10, pp. 2259-2266.

PRIEM, H.N.A.; BOELRIJK, N.A.I.M.; VERSCHURE, R.H. e HEBEDA, E.H., 1967 - "Isotopic age determinations on granitic rocks in Northern Portugal" - *Geologie en Mijnbouw*, 46, pp. 369-373.

PROENÇA, A.M., 1987 - "*Relatório dos trabalhos executados até 31 de Agosto de 1987 no Laboratório de Ensaio de Materiais da Faculdade de Engenharia pela Investigadora Engenheira*

Ana Maria Proença" - Programa de Contrato de Investigação e Desenvolvimento, JNICT - Contrato Nº. 846. 86. 17, Porto, 25 pp.

PROENÇA, A.M., 1996 - "Adjuvantes e adições - influência na durabilidade" in *Proceedings 1as Jornadas de Estruturas de Betão-Porto 1996*, (eds. J.A. Figueiras, A.M. Proença, A.M.S.Teixeira Bastos, L.F. Juvandes), FEUP, Porto, pp. 31-46.

RASSINEUX, F.; PETIT, J.C. e MEUNIER, A., 1989 - "Ancient analogues of modern cement: calcium hydrosilicates in mortars and concretes from Gallo-Roman thermal baths of Western France" - *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, Nº. 6, pp. 1026-1032.

RATTAZZI, A.; CAMAITI, M. e SALVIONI, D., 1996 - "The statues of the apostles from the main doorway of the church of the Monastery of Batalha (Portugal): analysis of degradation forms in relation to ancient treatments" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 101-108.

REAL, M.L.; TÁVORA, M.J.; PINTO OSÓRIO, M.I. e TEIXEIRA, F.F., 1985-86 - "Escavações arqueológicas no Morro da Sé" - *Boletim Cultural da Câmara Municipal do Porto*, 2ª Série, vol. 3/4, pp. 7-44.

REGULAMENTO DE BETÕES DE LIGANTES HIDRÁULICOS (1971) - Ministério das Obras Públicas, Conselho Superior de Obras Públicas, Decreto Nº. 404/71, de 23 de Setembro, 80pp.

REYNOLDS, R.C., 1985 - "*NEWMOD©, a computer program for the calculation of basal X-ray diffraction intensities of mixed-layered clays*" (R.C. Reynolds), Hanover, New Hampshire 03755.

RIVAS BREA, T.; PRIETO, B. e SILVA HERMO, B., 1994 - "Plaque-shedding by granite in the Monastery of San Martìn Pinario (Santiago de Compostela, NW Spain)" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 737-741.

ROBERT, M.; BERNABE, E.; BROMBLET, P.; JAUNET, A.M.; VERGES-BELMIN, V. e PENVEN, M.J., 1996 - "Identification of two alteration microsystems chemical and physical, causing granite and kersantite degradation in Brittany (France)" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 67-71.

RODRIGUEZ-REY, A.; BRIGGS, G.A.D.; FIELD, T.A. e MONTOTO, M., 1990 - "Acoustic microscopy of rocks" - *Journal of Microscopy*, vol. 160, 1, pp. 21-29.

ROEKENS, E.; KOMY, Z.; LEYSEN, L.; VENY, P. e VAN GRIEKEN, R., 1988 - "Chemistry of precipitation near a limestone building" - *Water, Air and Soil Pollution*, 38, 3-4, pp. 273-282.

ROEKENS, E. e VAN GRIEKEN, R., 1989 - "Rates of air pollution induced surface recession and material loss for a cathedral in Belgium" - *Atmospheric Environment*, vol. 22, Nº. 1, pp. 271-277.

ROEKENS, E.; VLEUGELS, G.; VAN PUT, A.; ARAÚJO, F.; VAN GRIEKEN, R.; MESQUITA CARMO, A.; AZEREDO ALVES, L.; e AIRES-BARROS, L., 1991 - "Chemical characterization of the weathering crust of the Jerónimos Monastery" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 863-867.

ROIG, J.F., 1950 - "*Iconografía de los Santos*", Ediciones Omega, S.A., Barcelona, 302 pp.

ROSA, R.N., 1996 - "Contributions to the physical characterization of granitic rocks" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 255-260.

RÖSCH, H. e SCHWARZ, H.J., 1993 - "Damage to frescoes caused by sulphate-bearing salts: where does the sulphur come from?" - *Studies in Conservation*, vol. 38, Nº. 4, pp. 224-230.

ROSSI-MANARESI, R. e TUCCI, A., 1991 - "Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone" - *Studies in Conservation*, vol. 36, Nº. 1, pp. 53-58.

RUXTON, B.P. e BERRY, L., 1957 - "Weathering of granite and associated erosional features in Hong Kong" - *Bulletin of the Geological Society of America*, vol. 68, pp. 1263-1292.

SAABY, L.; FENGER, J.; BRINCH MADSEN, H.; ROSENKRANS HØYER, K. e HOLM, K., 1989 - "Air pollution and its effect on the Danish cultural heritage" - *European Cultural Heritage Newsletter*, vol. 3, Nº. 2, pp. 17-25.

SABBIONI, C., 1994 - "Effects of air pollution on historic buildings and monuments: physical, chemical and biological weathering" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, vol. 8, Nº. 1, pp. 2-6.

SABBIONI, C.; ZAPPIA, G.; GHEDINI, N. e GOBBI, G., 1996 - "Carbon due to atmospheric deposition on stone monuments and historical buildings" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 333-340.

SALCEDO, R.L. e FONSECA, A.M., 1994 - "Segregação elementar em cinzas de centrais térmicas" in *Proceedings 4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente-Lisboa 1994*, pp. M57-M66.

SAMPAIO, J.C., 1990 - "*Patologia dos materiais*" - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 102 pp.

SAMPAIO, J.C., 1996 - "Parâmetros a considerar na durabilidade dos betões" in *Proceedings 1as Jornadas de Estruturas de Betão-Porto 1996*, (eds. J.A. Figueiras, A.M. Proença, A.M.S.Teixeira Bastos, L.F. Juvandes), FEUP, Porto, pp. 7-18.

SANCHES FURTADO, A.F.A., 1973 - "Sobre a presença de gibsite em solos derivados de rochas graníticas em climas tropicais e temperados" - *Garcia de Orta*, Série Geologia, 1, 1, Lisboa, pp. 15-22.

SANCHES FURTADO, A.F.A., 1981-82 - "Novos dados sobre a presença de gibsite em solos derivados de granitos do N.W. de Portugal" - *Garcia de Orta*, Série Geologia, 5, 1-2, Lisboa, pp. 59-68.

SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO, 1900 - "*Memória sobre a Misericórdia do Porto*" - Memória apresentada ao Congrès International d' Assistance Publique et de Bienfaisance Privée - Paris 1900, Impressa na Typographia do "Commercio do Porto", 39 pp.

SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO, 1934 - "*Breve história da Misericórdia do Pôrto e seu Hospital Geral*" - Brochura impressa nas Oficinas Tipográficas do Instituto de Surdos-Mudos "Araújo Pôrto", 18 pp.

SANTA CASA DA MISERICÓRDIA DO PORTO - HOSPITAL GERAL DE SANTO ANTÓNIO, 1970 - "*Cerimónias comemorativas do II Centenário do lançamento da primeira pedra para a sua construção*" - Brochura impressa na Tipografia do Hospital de Conde de Ferreira, 16 pp.

SANTOS, L.R., 1995 - "*Estudo de um perfil de alteração do granito do Porto*" - Tese de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 167 pp.

SANTOS, L.R. e SILVA CARDOSO, A., 1995 - "Grau de alteração e propriedades geotécnicas de um perfil de alteração do granito do Porto" in *Proceedings 5º Congresso Nacional de Geotecnia-Coimbra 1995*, vol. 1, Coimbra, pp. 157-165.

SANTOS OLIVEIRA, J.M. e CRAMEZ, P., 1992 - "Granitóides - Caracterização geoquímica dos granitóides" in *Carta Geológica de Portugal na escala 1 / 200000 - Notícia explicativa da folha 1*", Serviços Geológicos de Portugal, Coordenação de E. Pereira, Lisboa, pp. 39-46.

SAXENA, P. e SEIGNEUR, C., 1987 - "On the oxidation of SO_2 to sulfate in atmospheric aerosols" - *Atmospheric Environment*, vol. 21, Nº. 4, pp. 807-812.

SCHÄFER, J. e HILSDORF, H.K., 1993 - "Ancient and new lime mortars - the correlation between their composition, structure and properties" in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris 1993*, (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, vol. 2, London, pp. 605-612.

SCHIAVON, N., 1991 - "Gypsum crust formation and "stratigraphy" in weathered building limestones: a SEM study of stone decay in the U.K." in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 447-451.

SCHIAVON, N., 1993 - "Microfabrics of weathered granite in urban monuments" in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris 1993*, (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, vol. 1, London, pp. 271-278.

SCHIAVON, N., 1996 - "Soiling of urban granite 1: microfabrics and mineralogical aspects" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 307-312.

SCHIAVON, N.; CHIAVARI, G.; FABBRI, D. e SCHIAVON, G., 1994 - "Microscopical and chemical analysis of black patinas on granite" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 93-99.

SCHIAVON, N.; CHIAVARI, G.; FABBRI, D. e SCHIAVON, G., 1996 - "Soiling of urban granite 2: chemical analyses od dark surficial patinas" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de*

Compostela 1994, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 313-318.

SCUDLARK, J.R. e CHURCH, T.M., 1988 - "The atmospheric deposition of arsenic and association with acid precipitation" - *Atmospheric Environment*, vol. 22, Nº. 5, pp. 937-943.

SEABRA BARROS, J.; TRANCOSO, M.A. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1993 - "Métodos analíticos aplicados à determinação de sais solúveis em monumentos graníticos de Braga e Porto" in *Proceedings IX Semana de Geoquímica e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa-Porto 1993*, (eds. F. Noronha, M. Marques e P. Nogueira), Porto, pp. 585.

SEABRA BARROS, J.; TRANCOSO, M.A., ALVES, C., BEGONHA, A. e SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1993 - "Métodos analíticos aplicados à determinação de sais solúveis em monumentos graníticos de Braga e Porto" - Poster e comunicação oral apresentados na *IX Semana de Geoquímica e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa-Porto 1993*, Porto, 12 pp.

SELWYN, L.S.; BINNIE, N.E.; POITRAS, J.; LAVER, M.E. e DOWNHAM, D.A., 1996 - "Outdoor bronze statues: analysis of metal and surface samples" - *Studies in Conservation*, vol. 41, Nº. 4, pp. 205-228.

SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1983-85 - "Gibsite em estruturas filonianas e em perfis de meteorização de rochas graníticas do Minho" - *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, vol. XXIV, Lisboa, pp. 7-16.

SEQUEIRA BRAGA, M.A., 1988 - "*Arenas e depósitos associados da bacia de drenagem do rio Cávado (Portugal) - contribuição para o estudo da arenização*" - Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 325 pp.

SEQUEIRA BRAGA, M.A.; ALVES, A. e BEGONHA, A., 1993 - "Meteorização do granito do Porto e degradação do edifício do Hospital de Santo António: monumento histórico construído com materiais graníticos" in *Alteración de Granitos y rocas afines - Proceedings Workshop Alteración de Granitos y rocas afines, empleados como materiales de construcción-Ávila 1991*, (eds. Vicente Hernández, Molina Ballesteros e Rives Arnau), C.S.I.C., Madrid, pp. 153-154.

SEQUEIRA BRAGA, M.A.; ALVES, C.; BEGONHA, A. e GOMES DA SILVA, F., 1996 - "Industrial and urban pollution impact in Portuguese monuments: comparative study between two regions" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado

Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 127-132.

SEQUEIRA BRAGA, M.A.; LOPES NUNES, J.E.; PAQUET, H. e MILLOT, G., 1989 - "Essai sur les arènes de l'Europe atlantique. Zonalité climatique. Place de l'arénisation parmi les grands systèmes mondiaux d'altération météorique" - *C.R. Académie Sciences de Paris*, T. 309, Série II, Paris, pp. 1955-1962.

SEQUEIRA BRAGA, M.A.; LOPES NUNES, J.E.; PAQUET, H, e MILLOT, G., 1990 - "Climatic zonality of coarse granitic saprolites ("arènes") in Atlantic Europe from Scandinavia to Portugal" - *IXth International Clay Conference Strasbourg 1989, Sciences Géologiques*, 85, Strasbourg, pp. 99-108.

SEQUEIRA BRAGA, M.A. e PAQUET, H., 1987 - "Gibbsite as a biotite weathering product in a granitic saprolite from Cávado river basin, Northwest Portugal" in *Proceedings International Meeting Geochemistry of the Earth Surface and Processes of Mineral Formation-Granada 1986*, (eds. R. Rodríguez-Clemente e Y. Tardy), C.S.I.C., Madrid, pp. 175-186.

SHERWOOD, S.I. e DOLSKE, D.A., 1992 - "Acid deposition impacts on marble monuments at Gettysburg" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 247-255.

SIKIOTIS, D.; KIRKITSOS, P. e DELOPOULOU, P., 1994 - "Effects of air pollution on historic buildings and monuments (1986-1990). Scientific basis for conservation: field experiments" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research,* vol. 8, Nº. 2, pp. 7-13.

SILVA, Z.C. e SIMÃO, J.A.R.S., 1995 - "Alteração progressiva em rochas silicatadas. Ensaios em anortositos" in *Proceedings IV Congresso Nacional de Geologia-Porto 1995*, (coord. F. Sodré Borges e M.M. Marques), Universidade do Porto - Faculdade de Ciências - Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, *Memórias*, Nº. 4, pp. 209-210.

SILVA, Z.C. e SIMÃO, J.A.R.S., 1997 - "Acção de poluentes ácidos na superfície de rochas silicatadas. Observações em anortositos ao microscópio electrónico de varrimento" in *Proceedings X Semana de Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa-Braga 1997*, pp. 523-524.

SILVA CARDOSO, A., 1986 - "Ensaios triaxiais dos solos residuais da cidade do Porto" - *Geotecnia*, Nº. 47, pp. 103-124.

SILVA HERMO, B.; CASAL PORTO, M.; PRIETO, B.; RIVAS BREA, T. e GUITIÁN, F., 1994 - "Forms and factors of weathering in the Cathedral of Santiago de Compostela (NW Spain)" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 743-748.

SILVA HERMO, B.; RIVAS BREA, T. e PRIETO, B., 1996a - "Relation between type of soluble salts and decay forms in granitic coastal churches in Galicia (NW Spain)" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 183-190.

SILVA HERMO, B.; RIVAS BREA, T.; PRIETO, B. e DELGADO RODRIGUES, J., 1996b - "A comparison of the mechanisms of plaque formation and sand disintegration in granite in historical buildings" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 269-274.

SIMÕES, M., 1992 - "Granitóides - Petrografia" in *Carta Geológica de Portugal na escala 1 / 200000 - Notícia explicativa da folha 1*", Serviços Geológicos de Portugal, Coordenação de E. Pereira, Lisboa, pp. 27-37.

SMITH, B.J.; MAGEE, R.W. e WHALLEY, W.B., 1993 - "Decay of granite in a polluted environment: Budapest" in *Alteración de Granitos y rocas afines - Proceedings Workshop Alteración de Granitos y rocas afines, empleados como materiales de construcción-Ávila 1991*, (eds. Vicente Hernández, Molina Ballesteros e Rives Arnau), C.S.I.C., Madrid, pp. 159-162.

SMITH, B.J.; WHALLEY, W.B., e MAGEE, R. , 1991 - "Building stone decay in a "clean" environment: Western Northern Ireland" in *Proceedings European Symposium Science, Technology and European Heritage-Bologna 1989*, (eds. N.S. Baer, C. Sabbioni e A.I. Sors), Commission of the European Communities, Butterworth - Heinemann, Oxford, pp. 434-438.

SMITH, B.J.; WHALLEY, W.B.; WRIGHT, J. e FASSINA, V., 1994 - "Short - term surface modification of limestone test samples: examples from Venice and the surrounding area" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 217-226.

SMITH, R.D.; CAMPBELL. J.A. e NIELSON, K.K., 1979 - "Characterization and formation of submicron particles in coal-fired plants" - *Atmospheric Environment*, vol. 13, pp. 607-617.

SOUSA, J.M.M.S., 1996 - "*Caracterização da capilaridade de revestimentos de fachada*" - Tese de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, 138 pp.

SOUSA COUTINHO, A., 1974 - "*Fabrico e propriedades do betão*" - LNEC, vol. 2, 1ª edição, Lisboa, 642 pp.

SOUSA COUTINHO, A., 1988 - "*Fabrico e propriedades do betão*" - LNEC, vol. 1, 2ª edição, Lisboa, 401 pp.

SOUSA COUTINHO, J., 1996 - "Melhoria da durabilidade dos betões por tratamento da cofragem" in *Proceedings 1as Jornadas de Estruturas de Betão-Porto 1996*, (eds. J.A. Figueiras, A.M. Proença, A.M.S.Teixeira Bastos, L.F. Juvandes), FEUP, Porto, pp. 51-65.

SOUSA COUTINHO, J., 1997 - "A contribution for concrete durability" in *Proceedings Fifth International Conference on Concrete Engineering and Technology CONCET' 97-Kuala Lumpur 1997*, (ed. H.B. Mahmud), pp. 263-274.

STEIGER, M., 1996 - "Distribution of salt mixtures in a sandstone monument: sources, transport and crystallization properties" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 241-246.

STEIGER, M. e DANNECKER, W., 1994 - "Determination of wet and dry deposition of atmospheric pollutants on building stones by field exposure experiments" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 171-177.

STEIGER, M.; WOLF, F. e DANNECKER, W., 1993 - "Deposition and enrichment of atmospheric pollutants on building stones as determined by field exposure experiments" in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris 1993*, (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, vol. 1, London, pp. 35-42.

STEIGER, M. e ZEUNERT, A., 1996 - "Crystallization properties of salt mixtures: comparison of experimental results and model calculations" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 535-544.

TABASSO, M.L., 1989 - "*La conservazione delle pietre naturali ed artificiali*" -I.R.N.A./C.S.I.C., Salamanca, 30 pp.

TABASSO, M.L., 1991 - "La Facciata della Chiesa di S. Susanna a Roma - breve nota sui risultati delle indagini scientifiche" in *Proceedings Le Pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici - Bressanone 1991* (coordenação de Guido Biscontin e Daniela Mietto), pp. 767-770.

TAYLOR, R., 1960 - "John Carr e o Hospital de Santo António do Porto" - *Belas Artes - Revista e Boletim da Academia Nacional de Belas Artes*, 2ª. Série, Nº.15, Lisboa, pp.13-31.

TEIXEIRA, C. e MEDEIROS, A.C., 1969 - "*Carta Geológica de Portugal na escala 1 / 50000 - Notícia explicativa da folha 5-C - Barcelos*", Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 49 pp.

TEIXEIRA DUARTE, P., 1986 - "Alguns casos de obras de fundações em granitos decompostos da região do Porto" - *Painel sobre o ensino e o exercício da Geotecnia na Engenharia*, Ordem dos Engenheiros, pp. 3.7-3.14.

THENOZ, B.; FARRAN, J. e CAPDECOMME, L., 1966 - "Rôle des argiles dans le comportement des roches cristallines mises au contact de l' eau" in *Proceedings 1st Congress of the International Society of Rock Mechanics - Lisboa 1966*, vol I, pp, 717-719.

TORFS, K.; VAN GRIEKEN, R. e CASSAR, J., 1996 - "Environmental effects on deterioration of monuments: case study of the church of Sta. Marija Ta' Cwerra, Malta" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 443-451.

TORRE DE ASSUNÇÃO, C.F., 1962 - "*Rochas graníticas do Minho e Douro; novos elementos para o seu conhecimento*" - Serviços Geológicos de Portugal-Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 70 pp.

TÜRK, N. e DEARMAN, W.R., 1983 - "A pratical classification of rocks for engineering purposes" - *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Nº. 28, pp. 161-167.

VAN GRIEKEN, R. e TORFS, K., 1996 - "Atmospheric aerosols and deposition near historic buildings: chemistry, sources, interrelations and relevance" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 23-35.

VAN GRIEKEN, R.; VLEUGELS, G.; SWEEVERS, E. e DEWOLFS, R., 1994 - "Effects of air pollution on historic buildings and monuments (1986-1990). Scientific basis for conservation:

analytical study of the weathering of building stones under field-exposure conditions" - *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, vol. 8, Nº. 2, pp. 2-7.

VAUGHAN, P.R., 1988 - "Characterising the mechanical properties of in-situ residual soil" in *Proceedings Second International Conference on Geomechanics in Tropical Soils-Singapore 1988*, Balkema, Rotterdam, pp. 469-486.

VAUGHAN, P.R. e KWAN, C., 1984 - "Weathering, structure and in situ stress in residual soils" - *Géotechnique*, 34, Nº.1, pp. 43-59.

VAUGHAN, P.R.; MACCARINI, M. e MOKHTAR, S.M., 1988 - "Indexing the engineering properties of residual soils" - *Quarterly Journal of Engineering Geology*, vol. 21, pp. 64-89.

VERGES-BELMIN, V., 1992 - "Repartition des sels et cartographie des altérations sur la façade de l' église Notre-Dame-la-Grande a Poitiers, France" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 3, Lisboa, pp. 927-936.

VERGES-BELMIN, V.,1994 - "Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism" - *Atmospheric Environment*, vol. 28, Nº. 2, pp. 295-304.

VIANA DA FONSECA, A., 1989 - "Algumas particularidades das características de deformabilidade e resistência ao corte de um solo residual do granito do Porto" in *Proceedings 3º Congresso Nacional de Geotecnia-Porto 1989*, pp. A-101-A-110.

VIANA DA FONSECA, A., 1993 - "Correlating in situ parameters from different testing procedures in Oporto residual soil from granite" - *Geotechnical Engineering of Hard Soils - Soft Rocks*, (eds. Anagnostopoulos et al.), Balkema, pp. 841-848.

VIANA DA FONSECA, A.; MATOS FERNANDES, M.; SILVA CARDOSO, A. e BARREIROS MARTINS, J., 1994 - "Portuguese experience on geotechnical characterization of residual soils from granite" in *Proceedings XIII International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering-New Delhi 1994*, (ed. Mohan Primlani), Oxford IBH Publishing CO PVT. Ltd, vol. 1, pp. 377-380.

VICENTE, M.A., 1996 - "Final report 1991-1994 - Project STEP-CT90-0101 - Granitic materials and historical monuments: study of the factors and mechanisms of weathering and application to historical heritage conservation" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*,

(eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 1-44.

VICENTE, M.A.; GARCIA-TALEGON, J.; IÑIGO, A.C.; MOLINA, E. e RIVES, V., 1993 - "Weathering mechanisms of silicated rocks in continental environments" in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris 1993*, (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, vol. 1, London, pp. 320-327.

VITINA, I.; IGAUNE, S.; KRAGE, L. e BAUMANIS, O., 1996 - "Problems of soluble salts in the monuments of Latvia" in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin 1996*, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, pp. 477-480.

WALSH, J.B., 1966 - "Cracks and pores in rocks" in *Proceedings 1st Congress of the International Society of Rock Mechanics - Lisboa 1966*, vol I, pp, 643-646.

WARKE, P.A. e SMITH, B.J., 1994 - "Inheritance effects on the efficacy of salt weathering mechanisms in thermally cycled granite blocks under laboratory and field conditions" - in *Proceedings Conference Granite Weathering and Conservation-Dublin 1993*, (eds. E. Bell e T.P. Cooper), Dublin, pp.19-27.

WEBER, J., 1993 - "Salt-induced deterioration of romanesque wall paintings in the church of St. Georgen, Styria, Austria" in *Proceedings International Workshop Conservation of Architectural Surfaces: Stones and Wall Covering-Venezia 1992*, (eds. G. Biscontin e L. Graziano), Il Cardo, pp. 97-103.

WEBER, J.; LEITNER, H.; GAGGL, W. e SZAMBELAN, R., 1996 - "Crystallization of sulphate salts induced by selective salt extraction by poultices: results from a case study" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F. Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 169-179.

WENDLER, E.; KLEMM, D.D. e SNETHLAGE, R., 1990 - "Contour scaling on building façades - dependence on stone type and environmental conditions" in *Proceedings Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones-Pavia 1990.*

WHALLEY, W.B.; SMITH, B.J.; MAGEE, R.W. e FASSINA, V., 1992 - "Short-term exposure of limestone test specimens in Venice" in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa 1992,* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, Lisboa, pp. 287-296.

WILLIAMS, P.T.; RADOJEVIC, M. e CLARKE, A.G, 1988 - "Dissolution of trace metals from particles of industrial origin and its influence on the composition of rainwater" - *Atmospheric Environment*, vol. 22, Nº. 7, pp. 1433-1442.

WITTENBURG, C. e DANNECKER, W., 1994 - "Salt enrichment in building stones by deposition of sulphur and nitrogen containing species from urban atmospheres" in *Proceedings 3º Simposio Internazionale La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Venezia 1994*, (eds. V. Fassina, H. Ott e F. Zezza), Venezia, pp. 179-183.

XAVIER COUTINHO, B., 1965a - "Arte: do barroco ao neoclassicismo" in *História da Cidade do Porto*, Oitava parte - Economia e Cultura Setecentista, Portucalense Editora, pp. 70-261.

XAVIER COUTINHO, B., 1965b - "A Igreja e a Irmandade dos Clérigos. Apontamentos para a sua história" - Publicações da Câmara Municipal do Porto - Gabinete de História da Cidade, *Documentos e Memórias para a História do Porto*, XXXVI, 674 pp.

YOUNG, M.E.; JONES, M.S.; MacDONALD, J.; URQUHART, D.C.M.; NICKOLSON, K. e McHARDY, W.J., 1996 - "Investigations on the soiling and cleaning of some scottish granites" in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela 1994*, (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 5, pp. 429-434.

ZEHNDER. K.; 1979 - "Weathering of molasse sandstones on monuments and natural outcrops" in *Proceedings 3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stone-Venezia 1979*, pp. 91-105.

ZEHNDER, K. e ARNOLD, A., 1984 - "Stone damage due to formate salts" - *Studies in Conservation*, 29, pp. 23-34.

ZEHNDER, K. e ARNOLD, A., 1988 - "New experiments on salt crystallization" in *Proceedings of the 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Torun 1988*, pp. 320-329.

ZEHNDER, K. e ARNOLD, A., 1989 - "Crystal growth in salt efflorescence" - *Journal of Crystal Growth*, 97, Amsterdam, pp. 513-521.

ZEZZA, F.; TORFS, K.; VAN GRIEKEN, R.; GARCÍA PASCUA, N. e MACRÌ, F., 1996 - "Study of environmental effects on deterioration of monuments: case study the Cathedral of Bari, Italy" in *Proceedings of the European Commission Research Workshop Origin, Mechanisms and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments-Bari 1996*, (ed. F.

Zezza), Protection and Conservation of European Cultural Heritage, Research Report Nº. 4, pp. 461-471.

ZEZZA, U., 1990 - "Physical - mechanical properties of quarry and building stones" in *Proceedings Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones-Pavia 1990.*

ANEXO

Quadro 1 - Análises químicas das amostras P4.9, P4.3, P4.1, P4.10 e P4.11 do perfil de meteorização da Pedreira da Trindade.

PERFIL DE METEORIZAÇÃO DA PEDREIRA DA TRINDADE					
ANÁLISES	QUÍMICAS			PONDERAIS	
	RS	RS	RMC	AEC	AEC
	(P4.9)	(P4.3)	(P4.1)	(P4.10)	(P4.11)
SiO2	73,50	72,81	72,19	71,57	69,85
Al2O3	14,21	14,63	15,35	16,29	17,01
Fe2O3	1,12	1,25	1,10	1,02	0,93
TiO2	0,14	0,16	0,16	0,17	0,20
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,25	0,26	0,25	0,22	0,24
CaO	0,58	0,55	0,50	0,04	0,04
Na2O	3,69	3,77	3,62	1,38	0,83
K2O	4,44	4,48	4,47	4,98	5,17
P2O5	0,36	0,36	0,37	0,13	0,14
P. 1000	1,52	1,55	1,69	4,01	4,70
TOTAL	99,82	99,83	99,69	99,81	99,11
D. APAR.	2,64	2,63	2,58	1,93	1,86

Quadro 2 - Balanço geoquímico do perfil de meteorização da Pedreira da Trindade pelo método isovolumétrico.

PERFIL DE METEORIZAÇÃO DA PEDREIRA DA TRINDADE														
	PESOS DE ÓXIDOS					BALANÇO ISOVOLUMÉTRICO (- PERDAS ; + GANHOS)							
						VARIAÇÕES DE PESO				PERCENTAGENS (%)			
	RS	RS	RMC	AEC	AEC	RS	RMC	AEC	AEC	RS	RMC	AEC	AEC
	(P4.9)	(P4.3)	(P4.1)	(P4.10)	(P4.11)	(P4.3)	(P4.1)	(P4.10)	(P4.11)	(P4.3)	(P4.1)	(P4.10)	(P4.11)
SiO2	194,04	191,49	186,25	138,13	129,92	-2,55	-7,79	-55,91	-64,12	-1	-4	-29	-33
Al2O3	37,51	38,48	39,60	31,44	31,64	0,96	2,09	-6,07	-5,87	3	6	-16	-16
Fe2O3	2,96	3,29	2,84	1,97	1,73	0,33	-0,12	-0,99	-1,23	11	-4	-33	-41
TiO2	0,37	0,42	0,41	0,32	0,37	0,05	0,04	-0,05	0,00	14	11	-13	0
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0	0
MgO	0,66	0,68	0,64	0,42	0,45	0,02	-0,02	-0,24	-0,21	4	-3	-36	-32
CaO	1,53	1,45	1,29	0,08	0,07	-0,08	-0,24	-1,45	-1,46	-6	-16	-95	-95
Na2O	9,74	9,92	9,34	2,66	1,54	0,17	-0,40	-7,08	-8,20	2	-4	-73	-84
K2O	11,72	11,78	11,53	9,61	9,62	0,06	-0,19	-2,11	-2,10	1	-2	-18	-18
P2O5	0,95	0,95	0,95	0,25	0,26	0,00	0,00	-0,70	-0,69	0	0	-74	-73
P. 1000	4,01	4,08	4,36	7,74	8,74	0,06	0,35	3,73	4,73	2	9	93	118
TOTAL	263,52	262,55	257,20	192,63	184,34	-0,97	-6,32	-70,89	-79,18	0	-2	-27	-30
D. APAR.	2,64	2,63	2,58	1,93	1,86								

Quadro 3 - Análises químicas das amostras P3.18, P3.1 e P3.4 do Perfil de meteorização 1 do Hospital de Santo António.

PERFIL 1 DE METEORIZAÇÃO DO HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO				
ANÁLISES	QUÍMICAS			PONDERAIS
	RS	RMC	AEC	AEC
	(P4.9)	(P3.18)	(P3.1)	(P3.4)
SIO2	73,50	71,96	69,06	72,21
Al2O3	14,21	15,10	18,31	15,24
Fe2O3	1,12	1,54	1,82	1,65
TiO2	0,14	0,23	0,29	0,25
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,25	0,38	0,29	0,38
CaO	0,58	0,35	0,00	0,05
Na2O	3,69	3,01	0,14	1,22
K2O	4,44	5,02	3,78	5,21
P2O5	0,36	0,30	0,11	0,13
P. 1000	1,52	1,96	5,65	3,45
TOTAL	99,82	99,85	99,44	99,79
D. APAR.	2,64	2,55	1,47	1,34

Quadro 4 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 1 do Hospital de Santo António pelo método isovolumétrico.

PERFIL 1 DE METEORIZAÇÃO DO HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO										
	PESOS DE ÓXIDOS				BALANÇO ISOVOLUMÉTRICO (- PERDAS ; + GANHOS)					
					VARIAÇÕES DE PESO			PERCENTAGENS (%)		
	RS	RMC	AEC	AEC	RMC	AEC	AEC	RMC	AEC	AEC
	(P4.9)	(P3.18)	(P3.1)	(P3.4)	(P3.18)	(P3.1)	(P3.4)	(P3.18)	(P3.1)	(P3.4)
SiO2	194,04	183,50	101,52	96,76	-10,54	-92,52	-97,28	-5	-48	-50
Al2O3	37,51	38,51	26,92	20,42	0,99	-10,60	-17,09	3	-28	-46
Fe2O3	2,96	3,93	2,68	2,21	0,97	-0,28	-0,75	33	-10	-25
TiO2	0,37	0,59	0,43	0,34	0,22	0,06	-0,03	59	15	-9
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0
MgO	0,66	0,97	0,43	0,51	0,31	-0,23	-0,15	47	-35	-23
CaO	1,53	0,89	0,00	0,07	-0,64	-1,53	-1,46	-42	-100	-96
Na2O	9,74	7,68	0,21	1,63	-2,07	-9,54	-8,11	-21	-98	-83
K2O	11,72	12,80	5,56	6,98	1,08	-6,17	-4,74	9	-53	-40
P2O5	0,95	0,77	0,16	0,17	-0,19	-0,79	-0,78	-20	-83	-82
P. 1000	4,01	5,00	8,31	4,62	0,99	4,29	0,61	25	107	15
TOTAL	263,52	254,62	146,18	133,72	-8,91	-117,35	-129,81	-3	-45	-49
D. APAR.	2,64	2,55	1,47	1,34						

Quadro 5 - Análises químicas das amostras P3.18, P3.6 e P3.9 do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Santo António.

PERFIL 2 DE METEORIZAÇÃO DO HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO				
ANÁLISES	QUÍMICAS			PONDERAIS
	RS	RMC	AEC	AEC
	(P4.9)	(P3.18)	(P3.6)	(P3.9)
SiO2	73,50	71,96	69,77	71,85
Al2O3	14,21	15,10	17,52	15,91
Fe2O3	1,12	1,54	1,86	2,09
TiO2	0,14	0,23	0,29	0,35
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,25	0,38	0,40	0,47
CaO	0,58	0,35	0,00	0,00
Na2O	3,69	3,01	0,20	0,16
K2O	4,44	5,02	4,51	3,67
P2O5	0,36	0,30	0,09	0,07
P. 1000	1,52	1,96	5,16	5,21
TOTAL	99,82	99,85	99,80	99,78
D. APAR.	2,64	2,55	1,57	1,51

Quadro 6 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 2 do Hospital de Santo António pelo método isovolumétrico.

PERFIL 2 DE METEORIZAÇÃO DO HOSPITAL DE SANTO ANTÓNIO										
	PESOS DE ÓXIDOS				BALANÇO ISOVOLUMÉTRICO (- PERDAS ; + GANHOS)					
					VARIAÇÕES DE PESO			PERCENTAGENS (%)		
	RS	RMC	AEC	AEC	RMC	AEC	AEC	RMC	AEC	AEC
	(P4.9)	(P3.18)	(P3.6)	(P3.9)	(P3.18)	(P3.6)	(P3.9)	(P3.18)	(P3.6)	(P3.9)
SiO2	194,04	183,50	109,54	108,49	-10,54	-84,50	-85,55	-5	-44	-44
Al2O3	37,51	38,51	27,51	24,02	0,99	-10,01	-13,49	3	-27	-36
Fe2O3	2,96	3,93	2,92	3,16	0,97	-0,04	0,20	33	-1	7
TiO2	0,37	0,59	0,46	0,53	0,22	0,09	0,16	59	23	43
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0
MgO	0,66	0,97	0,63	0,71	0,31	-0,03	0,05	47	-5	8
CaO	1,53	0,89	0,00	0,00	-0,64	-1,53	-1,53	-42	-100	-100
Na2O	9,74	7,68	0,31	0,24	-2,07	-9,43	-9,50	-21	-97	-98
K2O	11,72	12,80	7,08	5,54	1,08	-4,64	-6,18	9	-40	-53
P2O5	0,95	0,77	0,14	0,11	-0,19	-0,81	-0,84	-20	-85	-89
P. 1000	4,01	5,00	8,10	7,87	0,99	4,09	3,85	25	102	96
TOTAL	263,52	254,62	156,69	150,67	-8,91	-106,84	-112,86	-3	-41	-43
D. APAR.	2,64	2,55	1,57	1,51						

Quadro 7 - Análises químicas das amostras SH4, SH12, SH13 e SH14 do Perfil de meteorização 3 do Hospital de Matosinhos.

PERFIL 3 DE METEORIZAÇÃO DO HOSPITAL DE MATOSINHOS					
ANÁLISES		QUÍMICAS		PONDERAIS	
	RS	RMC	AEC	AEC	AEC
	(P4.9)	(SH4)	(SH12)	(SH13)	(SH14)
SiO2	73,50	70,64	70,29	70,71	69,43
Al2O3	14,21	15,53	16,98	16,51	17,98
Fe2O3	1,12	1,70	1,13	1,25	1,20
TiO2	0,14	0,22	0,15	0,15	0,19
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,25	0,46	0,24	0,27	0,20
CaO	0,58	0,34	0,04	0,06	0,04
Na2O	3,69	3,18	0,51	1,10	0,36
K2O	4,44	5,08	5,16	5,33	4,29
P2O5	0,36	0,27	0,14	0,15	0,14
P. 1000	1,52	2,37	5,19	4,30	6,02
TOTAL	99,82	99,79	99,83	99,83	99,85
D. APAR.	2,64	2,49	1,70	1,89	1,61

Quadro 8 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 3 do Hospital de Matosinhos pelo método isovolumétrico.

PERFIL 3 DE METEORIZAÇÃO DO HOSPITAL DE MATOSINHOS													
	PESOS DE ÓXIDOS					BALANÇO ISOVOLUMÉTRICO (- PERDAS ; + GANHOS)							
						VARIAÇÕES DE PESO				PERCENTAGENS (%)			
	RS	RMC	AEC	AEC	AEC	RMC	AEC	AEC	AEC	RMC	AEC	AEC	AEC
	(P4.9)	(SH4)	(SH12)	(SH13)	(SH14)	(SH4)	(SH12)	(SH13)	(SH14)	(SH4)	(SH12)	(SH13)	(SH14)
SiO2	194,04	175,89	119,49	133,64	111,78	-18,15	-74,55	-60,40	-82,26	-9	-38	-31	-42
Al2O3	37,51	38,67	28,87	31,20	28,95	1,16	-8,64	-6,31	-8,56	3	-23	-17	-23
Fe2O3	2,96	4,23	1,92	2,36	1,93	1,27	-1,04	-0,60	-1,03	43	-35	-20	-35
TiO2	0,37	0,55	0,26	0,28	0,31	0,18	-0,11	-0,09	-0,06	49	-30	-24	-16
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0	0
MgO	0,66	1,15	0,41	0,51	0,32	0,49	-0,25	-0,15	-0,34	74	-38	-23	-52
CaO	1,53	0,85	0,07	0,11	0,06	-0,68	-1,46	-1,42	-1,47	-44	-95	-93	-96
Na2O	9,74	7,92	0,87	2,08	0,58	-1,82	-8,87	-7,66	-9,16	-19	-91	-79	-94
K2O	11,72	12,65	8,77	10,07	6,91	0,93	-2,95	-1,65	-4,81	8	-25	-14	-41
P2O5	0,95	0,67	0,24	0,28	0,23	-0,28	-0,71	-0,67	-0,72	-30	-75	-71	-76
P. 1000	4,01	5,90	8,82	8,13	9,69	1,89	4,81	4,12	5,68	47	120	103	141
TOTAL	263,52	248,48	169,71	188,68	160,76	-15,04	-93,81	-74,84	-102,76	-6	-36	-28	-39
D. APAR.	2,64	2,49	1,70	1,89	1,61								

Quadro 9 - Análises químicas das amostras FC-G7, FC-G23B, FC-G22 e FC-G21 do Perfil de meteorização 3 da Faculdade de Ciências.

PERFIL 3 DE METEORIZAÇÃO DA FACULDADE DE CIÊNCIAS					
ANÁLISES		QUÍMICAS		PONDERAIS	
	RS	RMC	RMC	AEC	AEC
	(P4.9)	(FC-G7)	(FC-G23B)	(FC-G22)	(FC-G21)
SiO2	73,50	68,47	70,19	65,65	62,14
Al2O3	14,21	16,35	15,28	19,00	21,50
Fe2O3	1,12	1,98	1,91	1,95	2,04
TiO2	0,14	0,32	0,32	0,24	0,24
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,25	0,61	0,54	0,35	0,22
CaO	0,58	0,25	0,20	0,10	0,07
Na2O	3,69	2,29	1,48	0,60	0,08
K2O	4,44	5,80	5,67	3,34	2,67
P2O5	0,36	0,36	0,40	0,17	0,12
P. 1000	1,52	3,35	3,78	8,44	10,75
TOTAL	99,82	99,78	99,77	99,84	99,83
D. APAR.	2,64	2,40	2,26	1,57	1,48

Quadro 10 - Balanço geoquímico do Perfil de meteorização 3 da Faculdade de Ciências pelo método isovolumétrico.

PERFIL 3 DE METEORIZAÇÃO DA FACULDADE DE CIÊNCIAS														
	PESOS DE ÓXIDOS					BALANÇO ISOVOLUMÉTRICO (- PERDAS ; + GANHOS)								
						VARIAÇÕES DE PESO				PERCENTAGENS (%)				
	RS	RMC	RMC	AEC	AEC	RMC	RMC	AEC	AEC	RMC	RMC	AEC	AEC	
	(P4.9)	(FC-G7)	(FC-G23B)	(FC-G22)	(FC-G21)	(FC-G7)	(FC-G23B)	(FC-G22)	(FC-G21)	(FC-G7)	(FC-G23B)	(FC-G22)	(FC-G21)	
SiO2	194,04	164,33	158,63	103,07	91,97	-29,71	-35,41	-90,97	-102,07	-15	-18	-47	-53	
Al2O3	37,51	39,24	34,53	29,83	31,82	1,73	-2,98	-7,68	-5,69	5	-8	-20	-15	
Fe2O3	2,96	4,75	4,32	3,06	3,02	1,79	1,36	0,10	0,06	61	46	3	2	
TiO2	0,37	0,77	0,72	0,38	0,36	0,40	0,35	0,01	-0,01	108	95	3	-3	
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0	0	
MgO	0,66	1,46	1,22	0,55	0,33	0,80	0,56	-0,11	-0,33	121	85	-17	-50	
CaO	1,53	0,60	0,45	0,16	0,10	-0,93	-1,08	-1,37	-1,43	-61	-71	-90	-93	
Na2O	9,74	5,50	3,34	0,94	0,12	-4,24	-6,40	-8,80	-9,62	-44	-66	-90	-99	
K2O	11,72	13,92	12,81	5,24	3,95	2,20	1,09	-6,48	-7,77	19	9	-55	-66	
P2O5	0,95	0,86	0,90	0,27	0,18	-0,09	-0,05	-0,68	-0,77	-10	-5	-72	-81	
P. 1000	4,01	8,04	8,54	13,25	15,91	4,03	4,53	9,24	11,90	100	113	230	296	
TOTAL	263,52	239,47	225,48	156,75	147,75	-24,05	-38,04	-106,77	-115,77	-9	-14	-41	-44	
D. APAR.	2,64	2,40	2,26	1,57	1,48									

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	DEVE LER-SE / DEVE ESTAR
XXV	12	P100C	P1000 °C
61	24	destructivo	destrutivo
61	25	destructivos	destrutivos
65	3	destructivos	destrutivos
65	5	destructivos	destrutivos
74	18	quadro 2.2	Quadro 2.2
76	23	destructiva	destrutiva
76	27	destructivos	destrutivos
89	18	duzentos e uma.	duzentos e um.
101	19	por si sós	por si só
102	28	Jeannette (1981, 1992)	*deve estar colocado na linha 27 antes de* Groux (1986)
123	31	fôr	for
130	15	de mantiver	se mantiver
136	9	destructivo	destrutivo
137	25 e 26	doze amostras (onze da fachada Este e uma da fachada Sul).	treze amostras (onze da fachada Este, uma da fachada Sul e uma da fachada Norte).
203	18	O ião amónio, NH_4^+, em uma acção	O ião amónio, NH_4^+, tem uma acção
232	15	os filmes negros e e os	os filmes negros e os
253	18	ponto 4 é valor	ponto 4 é o valor
276	6	fôr	for
316	7	Atântico	Atlântico
319	20	(Fig. 6.9).	(Fig. 5.9).
330	6	imediatamente acima	imediatamente abaixo