

ALTERAÇÃO ARTIFICIAL DO CALCÁRIO LIOZ EM LABORATÓRIO

ARTIFICIAL ALTERATION OF LIOZ LIMESTONE IN THE LABORATORY

Lívia Manuela Gomes Caetano

Aluno de Graduação em Geologia, 7º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Agosto de 2023 a Julho de 2024
liviscamanu@gmail.com

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Enga. de Minas, D.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

Rosana Elisa Coppedê Silva

Coorientadora, Enga. Geóloga, D.Sc.
rosanacoppede@gmail.com

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Coorientadora, Geóloga, D.Sc.
cerquedapci@gmail.com

RESUMO

O Calcário Lioz, detentor do título de Pedra do Patrimônio Mundial pela IUGS, é um calcário cretáceo microcristalino e fossilífero que aflora em Portugal, e é amplamente utilizado como rocha ornamental em diversos países, como o Brasil. A exposição da rocha a fatores atmosféricos como chuva, umidade e temperatura, causa, naturalmente, intemperismo, podendo reduzir sua qualidade e de sua funcionalidade. A atual pesquisa busca reproduzir, artificialmente em laboratório, a degradação causada pela exposição natural da rocha, utilizando corpos de prova expostos à diferentes ciclos de alteração: através do contato da rocha com soluções diluídas e concentradas de NaCl e HCl em conjunto com choque térmico; exposição à névoa salina, luz UV, câmara de SO₂ e altas temperaturas. Observou-se que as amostras que sofreram ataques superficiais com soluções concentradas de HCl e NaCl atenderam melhor aos objetivos da pesquisa até agora. Outras abordagens também causaram alterações nas propriedades dos corpos de prova, mas não alcançaram os resultados desejados. Assim, a partir das alterações laboratoriais, serão gerados resultados técnico-científicos para amparar decisões quanto ao uso de produtos que auxiliem na conservação desta rocha, um patrimônio inigualável devido ao seu valor geocientífico e arquitetônico.

Palavras-chave: pedras do patrimônio, conservação, alteração artificial.

ABSTRACT

The Lioz Limestone, a World Heritage Stone recognized by the IUGS, is a microcrystalline, fossiliferous Cretaceous limestone from the Lisbon region of Portugal. Widely used as an ornamental stone locally and internationally, such as in Brazil, it undergoes weathering from atmospheric agents like rain, humidity, and temperature fluctuations, which can degrade its quality and functionality. Current research aims to replicate this natural degradation in the laboratory using Lioz Limestone specimens exposed to various alteration cycles, including salt and acid solutions, thermal shock, salt mist, UV light, SO₂ chamber, and high temperatures. Samples subjected to superficial attack cycles with concentrated HCl and NaCl solutions have most effectively met the research objectives. Although other approaches also induced changes, they did not achieve the desired results. The goal is to generate technical-scientific data to support the conservation of this valuable ornamental stone.

Keywords: heritage stones, conservation, artificial weathering.

1. INTRODUÇÃO

O calcário Lioz é uma rocha explorada em Portugal desde o Império Romano e foi amplamente utilizada como material de construção ou ornamentação em muitos prédios históricos em diversos estados do Brasil, como por exemplo: Amazonas, Ceará, Rio de Janeiro e São Paulo (MOZER et al., 2022). A rocha possui uma grande ocorrência fossilífera imersa em uma matriz majoritariamente calcítica, com ocorrências de argilas e óxidos de ferro nas variedades de menor qualidade. Além disso, é importante ressaltar sua baixa porosidade (<1% em rochas de maior qualidade e de 2% a 3% em rochas de menor qualidade) e sua alta densidade (densidade real de 2,71) que geram uma alta performance da rocha na utilização para fins ornamentais (DELGADO RODRIGUES, 2022).

Contudo, as rochas utilizadas em monumentos e construções sofrem influência do meio em que estão expostas, resultando em alterações de suas propriedades físicas e em seu aspecto visual. A degradação das propriedades das rochas gera a redução da capacidade de resistir aos múltiplos agentes erosivos e intempéricos (DELGADO RODRIGUES, 1998). A percolação de fluidos é considerada um dos principais agentes na atuação do intemperismo nas rochas e elementos como sais solúveis são grandes aliados na deterioração físicas e mecânica. A penetração de soluções salinas por capilaridade nos poros das rochas, a posterior recristalização dos sais dentro desses vazios estruturais (pela evaporação da água) são os principais causadores do aumento desses espaços vazios na estrutura interna das rochas e da possível perda de sua capacidade funcional (ANGELI, 2007; SILVA; SIMÃO, 2009). O Calcário Lioz, mesmo sendo muito resistente, costuma apresentar, após longo tempo de exposição, padrões de deterioração característicos como erosão superficial, pela dissolução da calcita, fissuração e perdas de material quando contém minerais argilosos concentrados, bem como fraturas e lascamentos pela cristalização de sais (DELGADO RODRIGUES, 2022).

Para evitar o desenvolvimento dessas degradações, é essencial proteger as rochas expostas ao ambiente. Produtos hidrofugantes tem o objetivo proteger o material do contato com fluidos e da absorção dos mesmos a partir da criação de uma proteção superficial, que gera a desaceleração processos em curso e evita futuras degradações do material a partir da ocorrência da umidade (THOMAS et al., 2013). A eficácia desses produtos deve ser testada antes da sua utilização em monumentos, para o qual são realizados ensaios e análises em laboratório. Como não é possível retirar amostras pétreas de monumentos, rochas sãs são submetidas a alteração artificial, buscando obter padrões de deterioração similares às rochas expostas, para verificar a eficácia de produtos hidrofugantes em laboratório.

2. OBJETIVO

A pesquisa tem como objetivo reproduzir, de maneira acelerada em laboratório, padrões de deterioração superficial comumente encontrados no Calcário Lioz em condições reais de exposição em monumentos e materiais arquitetônicos.

3. METODOLOGIA

Os materiais para estudo em laboratório foram obtidos de uma chapa polida de Calcário Lioz, de 2 cm de espessura, que passou por remoção do polimento e corte em corpos de prova de dimensões de 5 cm x 5 cm x 2 cm, de 10 cm x 10 cm x 2 cm e de 30 cm x 7 cm x 2 cm, na empresa Brasilis Pietra, RJ. A chapa foi cedida pela empresa Concrejato Engenharia.

Para a caracterização inicial das rochas sãs de Calcário Lioz, foram realizadas descrições macroscópicas por meio de observações utilizando lupa de mão de 10 vezes de aumento e observações realizadas a olho nu; descrições microscópicas a partir de análises de lâmina petrográfica confeccionada no Núcleo Regional do Espírito Santo - NRES/CETEM; caracterização química pelo método de Fluorescência de Raios X (FRX) WDXRF em equipamento da PANalytical, modelo Axios Max, e mineralógica por Difração de Raios X (DRX) em Difratorômetro Bruker-D8 Endeavor, na Coordenação de Análises Mineraias do CETEM; aferição de dureza superficial Leeb com Equotip 3 da marca Proceq e sonda D

(energia de impacto 11 N/mm); determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água de acordo à NBR15845-2 (ABNT, 2015); e mensuração da absorção de água por capilaridade (EN 15801 – DIN, 2010).

Foram realizadas seis diferentes abordagens com o intuito de gerar alterações nas amostras de Calcário Lioz. Na primeira abordagem as amostras foram expostas à temperatura de 200 °C durante 2 horas em forno mufla. A segunda abordagem consistiu em 70 ciclos totalizando 280 horas de exposição à luz UV em uma câmara com temperatura de 60 °C, acompanhados de molhagem superficial da amostra para simular choque térmico devido à chuva. A terceira abordagem consistiu em 60 ciclos, cada um de 4 horas de exposição à névoa salina em uma câmara e 20 horas de secagem a 35 °C. A quarta abordagem consistiu em 82 ciclos de exposição à atmosfera controlada saturada de dióxido de enxofre em uma câmara por 4 horas seguida de repouso de 20 horas na própria câmara. Na quinta e sexta abordagem foram realizados ciclos de ataque com soluções concentradas de HCl e NaCl seguidos de 3 h de repouso, 18 h de secagem em estufa a 107° C, lavagem com água à temperatura ambiente e secagem por mais duas horas na estufa. O experimento visou à ação combinada de cristalização de sais e choque térmico na rocha. Iniciou-se com a imersão parcial das amostras nas soluções, mas o método foi descontinuado após verificar-se que os corpos de prova estavam sendo dissolvidos na base. Como o objetivo era o de reproduzir a aparência superficial do Lioz em monumentos, passou-se, então, a aplicar essas soluções concentradas apenas na superfície dos corpos de prova.

Após os ciclos de alteração, as amostras foram dessalinizadas em água destilada por vários dias até que a condutividade da água fosse semelhante à que continha uma amostra não alterada (controle). Finalmente, após a dessalinização, foram realizadas descrições macroscópicas das amostras e os ensaios de caracterização foram repetidos, com exceção do DRX, FRX e análise petrográfica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Macroscopicamente, as amostras de Calcário Lioz utilizadas apresentam estrutura maciça e compacta, coloração bege esbranquiçada, granulação homogênea e muito fina, formada por uma matriz microcristalina carbonática (Fig. 1a). É importante ressaltar seu alto conteúdo fossilífero, essencialmente constituído por Rudistas Bivalves, Gastrópodes e *Thalassinoides* que se distingue facilmente da matriz. Algumas amostras apresentavam leve lascamento e fissuras, assim como registros do corte e da remoção do polimento. Petrograficamente, a granulação é heterogênea, com alguns grãos alongados e outros elípticos, ambos variando de sub-angulosos a arredondados. Observa-se recristalização de calcita microespática e micrítica, assim como microfósseis e fragmentos de fósseis (Fig. 1b), alguns recristalizados internamente. Em geral, os contatos entre grãos observados são de pontuais a côncavo-convexo. A compactação da rocha é considerada densa e possui baixa porosidade. A análise química mostrou que a amostra é composta, majoritariamente, por óxido de cálcio (55,3%), contendo também pequenas quantidades de alumínio, ferro, magnésio, silício e enxofre. O DRX confirmo o resultado anterior, sendo a calcita o único mineral identificado na amostra analisada.

Quanto aos resultados das abordagens de alteração artificial, observou-se que os corpos de prova que foram submetidos a altas temperaturas na mufla sofreram alteração cromática, transicionando de um tom bege para uma tonalidade de rosa claro a salmão, e surgimento de fissuras, mas sem aparente desgaste da superfície. Já os corpos de prova que passaram por câmara de SO₂ e câmara de Névoa Salina sofreram um leve amarelamento e apresentaram fissuras e um estágio inicial de desgaste superficial (perda de matriz). A exposição à luz UV não resultou em mudanças apreciáveis nas amostras em seus aspectos cromáticos nem desgaste superficial. A aplicação de HCl e NaCl, aliadas ao choque térmico, resultaram em maiores modificações superficiais, com perda de matriz e fissuração, bem como amarelamento.

A Tabela 1 resume os resultados da caracterização das rochas sãs e das rochas após as alterações. Verifica-se que as amostras que passaram pela mufla não obtiveram mudanças significativas nas propriedades analisadas, além de um pequeno aumento da absorção capilar.

Os corpos de prova que foram submetidos aos ciclos em Câmara UV mantiveram as propriedades semelhantes às condições iniciais da amostra, sem mudanças consideráveis. Os corpos de prova na Câmara de Névoa Salina tiveram um grande aumento na absorção capilar e leve diminuição na dureza superficial Leeb, sem mudanças significativas na densidade aparente, porosidade aparente, e absorção de água.

Tabela 1: Resultados da caracterização das rochas sãs e das rochas após as alterações.

Amostra	Densidade Aparente (kg/m ³)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de água (%)	Dureza (HDL)	Absorção capilar (g/m ² .√s)
Lioz São	2.642 ± 8	1,64 ± 0,29	0,62 ± 0,11	628 ± 31	3,37 ± 1,15
Mufla	2.638 ± 6	1,68 ± 0,20	0,64 ± 0,08	644 ± 22	6,35 ± 0,23
Câmara UV	2.651 ± 6	1,27 ± 0,01	0,48 ± 0,01	655 ± 10	-
Câmara de Névoa Salina	2.642 ± 5	1,70 ± 0,68	0,64 ± 0,08	606 ± 19	23,53 ± 3,04
Câmara de SO ₂	2.638 ± 8	1,84 ± 0,15	0,70 ± 0,06	594 ± 38	42,39 ± 0,18
Ataque com ácido HCl	2.638	1,92	0,73	572 ± 50	14,06
Ataque com sal NaCl	2.634	2,09	0,79	547 ± 113	6,63

A aplicação superficial de soluções concentradas de HCl e NaCl seguida de choque térmico resultou na maior alteração, junto com a exposição ao SO₂, no conjunto de propriedades analisadas, com aumento da porosidade, absorção de água, absorção capilar e diminuição da dureza, sendo as amostras alteradas com HCl (Fig. 1c) e NaCl (Fig. 1d) as que apresentaram aspecto superficial mais próximo do observado em monumentos. Ao se comparar essas amostras com o Calcário Lioz da janela externa do Convento Santo Antônio (Fig. 1e), localizado no Centro do Rio de Janeiro, observa-se a semelhança nos padrões de deterioração como fraturas, fissuras e erosão diferencial com perda de matriz evidenciando os fósseis. A dureza das amostras expostas ao SO₂, HCl e NaCl resultou próxima da medida na janela do convento (HDL 480 ± 106).

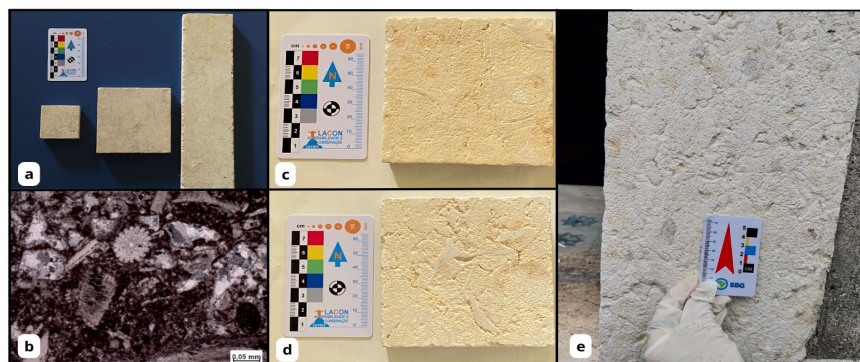


Figura 1: a) Amostras sãs; b) Foto de lâmina mostrando microfósseis inteiros e partidos, além de recristalizações de calcita; c e d) Resultado do corpo de prova após finalização dos ciclos de ataque com HCl e NaCl, respectivamente; e) Calcário Lioz disposto na janela externa do Convento Santo Antônio, localizado no Centro do Rio de Janeiro.

A partir dos resultados obtidos e analisados, verificou-se que, apesar dos ciclos de alteração compostos por câmara de névoa salina e câmara de SO₂ terem gerado alterações nas propriedades e no aspecto superficial dos corpos de prova, ainda não alcançaram plenamente os resultados procurados na pesquisa. Os corpos de prova que passaram por alta temperatura em mufla e exposição à luz UV não resultaram em alterações significativas nas propriedades nem apresentaram desgaste superficial. Já a abordagem da aplicação superficial de solução concentrada de HCl e de NaCl e choque térmico foi a que gerou o resultado mais satisfatório no que se refere à erosão diferencial (rugosidade) e fissuração na superfície com mudanças significativas nas propriedades físicas, sendo a que mais contemplou o objetivo da pesquisa até o momento.

5. CONCLUSÕES

Foram abordados diversos métodos visando obter, em amostras de Calcário Lioz, padrões de deterioração semelhantes às observadas em monumentos. Os mais satisfatórios foram os de ataque com sal ou ácido, seguidos de choque térmico. Os próximos passos consistirão em retomar os ciclos de alteração (câmara de névoa salina e câmara de SO₂) a fim de alcançar as propriedades desejadas; desenvolver novas abordagens de ataques a partir da combinação de métodos; realizar análises petrográficas, químicas e mineralógicas nas amostras alteradas; e comparar os resultados obtidos com os de medições in situ em monumentos. Por outro lado, serão iniciados testes de produtos hidrofugantes nas amostras que alcançaram as propriedades almejadas nos objetivos da pesquisa (abordagem com solução concentrada de HCl e de NaCl). Vale ressaltar que foi decidido cessar a abordagem que compreendia apenas no uso da mufla para a exposição à altas temperaturas e apenas exposição à luz UV, visto que tais amostras não resultaram em mudanças nas propriedades e na obtenção do aspecto superficial comumente encontrado em monumentos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPQ pela concessão da bolsa, ao Ubirajara Mello, da Concrejato Engenharia e ao Mauro Varejão, da Brasilis Pietra, pelas amostras, à COAMI, à Michelle Teixeira e ao Bruno Piacesi pela ajuda nas análises e ensaios, ao Roberto Carlos pelo apoio e, especialmente, à Amanda Mozer pela generosa ajuda durante a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGELI, M.G. Rock Percolation and Weathering Processes. *Geoheritage*, 14(23), 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15845-2: Rochas para revestimentos - Parte 2 Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2015, 8p.
- DIN. EN 15801: Conservation of cultural property - Test methods -Determination of water absorption by capillarity. Berlin: DIN, 2010. 13p.
- DELGADO RODRIGUES, J. The Portuguese Lioz stone: an overview on the deterioration problems and conservation perspectives. *Geoheritage*, 14(23), 2022.
- DELGADO RODRIGUES, J. Conservação de Monumentos. Aspectos Técnicos e Metodológicos e seu Enfoque na Conservação da Pedra. XV Lição Manuel Rocha, Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.
- MOZER, A.G S.; CASTRO, N.F.; MANSUR, K.L.; RIBEIRO, R.C.C. (2022). Mapping Lioz Limestone in Monuments at Rio de Janeiro, Brazil. *Geoheritage*, 14(50), 2022. <https://doi.org/10.1007/s12371-022-00682-z>

SILVA, Z.S.G.; SIMÃO, J.A.R. The role of salt fog on alteration of dimension stone. *Construction and Building Materials*, 23, 2009. pp. 3321-3327. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.009>

THOMAS, C.; LOMBILLO, I.; SETIÉN, J.; POLANCO, J.A.; VILLEGAS, L. Characterization of Materials with Repellents and Consolidants from Historic Building. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(12), 2013. pp. 1742-1751.