



Joana Filipe Domingues da Ponte Martins

Licenciatura em Conservação e Restauro

Dessalinização de rochas carbonatadas através do gel agar

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Área de Especialização: Pedra

Orientadora: Maria Amélia Alves Rangel Dionísio, Professora Doutora,
IST-UL

Co-orientadora: Maria Orquídia Teixeira Neves, Professora Doutora, IST-
UL

Júri:

Presidente: Profª Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguentes: Profª Doutora Zenaide Silva

Vogais: Profª Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2016



Departamento de Conservação e Restauro

Joana Filipe Domingues da Ponte Martins

Licenciatura em Conservação e Restauro

Dessalinização de rochas carbonatadas através do gel agar

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Área de Especialização: Pedra

Orientadora: Maria Amélia Alves Rangel Dionísio, Professora Doutora,
IST-UL

Co-orientadora: Maria Orquídia Teixeira Neves, Professora Doutora, IST-UL

Setembro, 2016

Dessalinização de rochas carbonatadas através do gel agar

Copyright © Joana Filipe Domingues da Ponte Martins, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, um agradecimento especial à minha orientadora Professora Amélia Dionísio e co-orientadora Professora Orquídia Neves, por toda orientação, conhecimentos transmitidos, ajuda e disponibilidade. Obrigada às duas!

À equipa do Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA) por todo apoio e simpatia. Ao Sr. Francisco Amorim, pelo apoio no laboratório e no uso do berbequim de perfuração. Ao Sr. Duarte Batista, pela disponibilidade e corte dos meus provetes pétreos.

Aos meus amigos e colegas pelo apoio e motivação. À Inês Feliciano, colega de gabinete e laboratório, por todos momentos partilhados de amizade, cumplicidade, apoio e entreaajuda.

Ao Miguel, pela paciência, apoio e carinho.

À minha família, em especial os meus pais, por todo apoio incondicional.

Obrigada!

Resumo

A cristalização de sais solúveis é um problema comum de degradação do património cultural pétreo. Existem diferentes métodos de dessalinização, sendo o banho de imersão em água e as compressas os mais utilizados por conservadores-restauradores. A presente dissertação tem como objectivo a avaliação da capacidade de extracção de sais pelo gel agar e a sua comparação com um método convencional, a aplicação de compressas de pasta de celulose. O gel agar tem a vantagem de limitar e controlar a água libertada para o substrato, evitando o seu humedecimento excessivo, sendo uma vantagem quando se trata de objectos com materiais sensíveis à água, como por exemplo, presença de camadas policromas. Pretende-se contribuir para o aumento do conhecimento sobre o modo de actuação do gel, os tempos de aplicação e a concentração de gel adequada a utilizar para a dessalinização, a sua eficácia de extracção, assim como possíveis consequências negativas do processo. Dois calcários portugueses, Pedra de Ançã e Calcário Moleanos, foram contaminados por cloreto de sódio e testados com diferentes concentrações de gel agar (2 % e 4 % p/v) com diferentes tempos de contacto nas superfícies pétreas: 6, 24 e 48 horas. A avaliação da eficácia baseou-se na análise do gel e da pasta de celulose após os tempos de contactos mencionados, através da medição da condutividade eléctrica e concentração de cloretos. A análise de extracção salina foi avaliada a partir da distribuição dos valores de condutividade eléctrica medidos, antes e após dessalinização, no pó obtido dos perfis de perfuração, realizados à profundidade de 0-0,5 cm e 0,5-1 cm. As superfícies pétreas foram avaliadas por observação à luz UV para detecção de possíveis resíduos, foi medida a sua cor e observadas por FESEM para analisar a interacção do gel agar/pasta de celulose com o substrato pétreo.

Após aplicação do gel agar nas superfícies, verificou-se que quanto maior o tempo de contacto maior a extracção de sal e que o gel a 2 % mostrou ser mais eficiente que o gel a 4 % no processo de dessalinização. O gel extraiu sal até, pelo menos 1 cm de profundidade. Não se verificou sinais de interacção adversa entre o gel e os provetes de pedra.

Palavras-chave: Calcários portugueses, degradação, cloreto de sódio, gel agar, pasta de celulose, dessalinização.

Abstract

The crystallization of soluble salts is one common problem of damage in stone cultural heritage. There are several desalination methods, being water bath and poultices the most used by conservators-restorers. The present dissertation aims to study the salt extraction ability of agar gel and compare it with a traditional method, the application of powdered cellulose poultices. The agar gel releases water in controlled and gradual way to the substrate, this can be an advantage when treating objects with water sensitive materials. This study aim to contribute to increased knowledge on how the gel acts, the most appropriate application time and the concentrations of gel to be used for desalination, the efficacy of extraction as well as possible negative consequences of the process. Two Portuguese limestones, Pedra de Ançã e Calcário Moléanos, were contaminated with sodium chloride and tested with different gel agar concentration (2 % and 4 % w/v) and with different application times on the stone surfaces: 6, 24 and 48 hours. The evaluation of efficacy is based on analyzing the gel agar and cellulose poultice by measuring the electrical conductivity and chloride concentration. The surfaces of the stone samples were evaluated by observation under UV light for residues detection, color measurements and FESEM observation to analyze the interaction between gel/cellulose poultice and substrate. The salt extraction was evaluated from the distribution electrical conductivity values measured on the stone samples, before and after desalination, on powder stone sampled in drilling profile at depth, 0-0,5 cm and 0,5-1 cm.

After gel agar application, it was verified that higher contact time of gel induced higher ability of salt extraction. The 2% agar gel proved to be more efficient in terms of salt remove salt from the stone when compared to 4% agar gel concentration. The gel extracts salt, at least, 1 cm deep. No significant signs of adverse interaction of the agar gels with the desalinated stone surface were observed

Keywords: Portuguese limestones, decay, sodium chloride, agar gel, powdered cellulose poultice, desalination.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. PREÂMBULO.....	1
1.2. MÉTODOS DE DESSALINIZAÇÃO.....	2
1.3. GEL AGAR NA CONSERVAÇÃO.....	7
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	9
2.1. MATERIAIS.....	9
2.1.1. <i>Material pétreo</i>	9
2.1.1.1. <i>Pedra de Ançã</i>	9
2.1.1.2. <i>Calcário tipo Moleanos Macio</i>	9
2.1.2. <i>Materiais absorventes de dessalinização</i>	9
2.1.2.1. <i>Gel Agar</i>	9
2.1.2.2. <i>Pasta de celulose (Arbocel® BC 1000)</i>	10
2.2. METODOLOGIA.....	11
2.2.1. <i>Ensaio de contaminação salina</i>	11
2.2.2. <i>Ensaio de dessalinização</i>	11
2.2.3. <i>Métodos analíticos</i>	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PÉTREOS.....	14
3.1.1. <i>Amostras pétreas sãs</i>	14
3.1.2. <i>Amostras pétreas envelhecidas</i>	15
3.2. AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE DESSALINIZAÇÃO.....	17
3.2.2. <i>Análise do gel agar e da pasta de celulose</i>	17
3.2.3. <i>Caracterização das amostras pétreas</i>	21
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
4.1. CONCLUSÕES GERAIS.....	29
4.2. PERSPECTIVAS FUTURAS DE INVESTIGAÇÃO.....	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
REFERÊNCIAS NORMATIVAS	32
ANEXOS	33
ANEXO I – INFORMAÇÃO GEL AGAR OXOID®.....	33
ANEXO II - INFORMAÇÃO ARBOCEL® BC 1000.....	34
PRODUCT DESCRIPTION	34
ANEXO III - PROCEDIMENTOS NORMATIVOS (MÉTODOS DE ENSAIO PARA PEDRA NATURAL).....	35
ANEXO IV - RESULTADOS DAS MEDIÇÕES DE COR.....	36

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - MÉTODOS DE CONTROLO DE DEGRADAÇÃO POR SAIS SOLÚVEIS	2
FIGURA 2 – MECANISMO DE GELIFICAÇÃO DO AGAR (ADAPTADO DE BERZIOLI, 2011)	8
FIGURA 3 - METODOLOGIA ADOPTADA	11
FIGURA 4 – APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ABSORVENTES DE DESSALINIZAÇÃO, NESTE CASO, NA PEDRA DE ANÇÃ: A) GEL AGAR, B) PASTA DE CELULOSE	12
FIGURA 5 – CURVA TÍPICA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE DA PEDRA DE ANÇÃ E CALCÁRIO MOLEANOS ONDE SE MOSTRA A QUANTIDADE DE ÁGUA ABSORVIDA POR UNIDADE DE ÁREA ($\Delta G/M^2$) EM FUNÇÃO DO TEMPO ($S^{1/2}$)	14
FIGURA 6 - PROVETES DE PEDRA DE ANÇÃ: A) AMOSTRA SÃ; B) AMOSTRA, APÓS 10 CICLOS DE CONTAMINAÇÃO SALINA, EXIBINDO COMO FORMAS DE DEGRADAÇÃO EFLORESCÊNCIAS, ALTERAÇÃO CROMÁTICA E FISSURAS; C) AMOSTRA, APÓS 10 CICLOS DE CONTAMINAÇÃO SALINA, EXIBINDO COMO FORMAS DE DEGRADAÇÃO ALTERAÇÃO CROMÁTICA E DESCAMAÇÃO.....	15
FIGURA 7 - IMAGENS FESEM DAS AMOSTRAS DE PEDRA DE ANÇÃ (AMPLIAÇÃO 1000X): A) AMOSTRA SÃ; B) AMOSTRA, APÓS 10 CICLOS DE CONTAMINAÇÃO SALINA, ONDE SE OBSERVA O REVESTIMENTO AMORFO DA HALITE.....	16
FIGURA 8 - AMOSTRAS CALCÁRIO MOLEANOS: A) AMOSTRA SÃ; B) AMOSTRA, APÓS 20 CICLOS DE CONTAMINAÇÃO SALINA, ONDE SE OBSERVA AS SEGUINTE FORMAS DE DEGRADAÇÃO: EFLORESCÊNCIAS, ALTERAÇÃO CROMÁTICA E DESINTEGRAÇÃO GRANULAR NAS ARESTAS; C) AMOSTRA, APÓS 20 CICLOS DE CONTAMINAÇÃO SALINA, ONDE SE OBSERVA A DESCAMAÇÃO.....	17
FIGURA 9 - IMAGENS FESEM DAS AMOSTRAS DE CALCÁRIO MOLEANOS (AMPLIAÇÃO 1000X): A) AMOSTRA SÃ; B) AMOSTRA, APÓS 20 CICLOS DE CONTAMINAÇÃO SALINA, ONDE OBSERVA OS CRISTAIS IRREGULARES.....	17
FIGURA 10 - APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ABSORVENTES DE DESSALINIZAÇÃO AO FINAL DE 10 MINUTOS: A) GEL AGAR 2 %, NA PEDRA DE ANÇÃ, B) GEL AGAR 4 %, NA PEDRA DE ANÇÃ, C) PASTA DE CELULOSE, NA PEDRA DE ANÇÃ, D) GEL AGAR 2 %, NO CALCÁRIO MOLEANOS, E) GEL AGAR 4 %, NO CALCÁRIO MOLEANOS, F) PASTA DE CELULOSE, NO CALCÁRIO MOLEANOS.....	18
FIGURA 11 - ESTUDO DA DIFUSÃO DA ÁGUA ATRAVÉS DA OBSERVAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA FRANJA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA A) PROVETES DE PEDRA DE ANÇÃ; B) PROVETES DE CALCÁRIO MOLEANOS	18
FIGURA 12 – RESULTADO APÓS REMOÇÃO DO GEL AGAR NA PEDRA DE ANÇÃ. EXEMPLO DE UM CASO POUCO SEVERO (A) E DE OUTRO MUITO SEVERO (B).....	19
FIGURA 13 - GEL AGAR A 4% A DESTACAR-SE APÓS 6 HORAS DE CONTACTO COM A SUPERFÍCIE DE UM PROVETE DE PEDRA DE ANÇÃ	20
FIGURA 14 - A) PROVETE DE PEDRA ANÇÃ APÓS REMOÇÃO DO GEL AGAR (LUZ VISÍVEL); B) PROVETE DE PEDRA ANÇÃ APÓS REMOÇÃO DO GEL AGAR (LUZ UV) C) PROVETE DE PEDRA ANÇÃ APÓS REMOÇÃO DA PASTA DE CELULOSE (LUZ UV) D) PROVETE DE CALCÁRIO MOLEANOS APÓS REMOÇÃO DO GEL AGAR (LUZ VISÍVEL) L E) PROVETE DE CALCÁRIO MOLEANOS APÓS REMOÇÃO DO GEL AGAR (LUZ UV) F) PROVETE DE CALCÁRIO MOLEANOS APÓS REMOÇÃO DA PASTA DE CELULOSE (LUZ UV).....	22
FIGURA 15 - RESULTADOS DA MEDIÇÃO DE COR DOS PROVETES DE PEDRA DE ANÇÃ: A) LUMINOSIDADE (L^*); B) CROMA (C^*); C) VARIAÇÃO TOTAL DA COR (ΔE).....	23

FIGURA 16 - RESULTADOS DA MEDIÇÃO DE COR DOS PROVETES DE CALCÁRIO MOLEANOS: A) LUMINOSIDADE (L*); B) CROMA (C*) C) VARIAÇÃO TOTAL DA COR (ΔE).....	24
FIGURA 17 - IMAGENS FESEM DOS PROVETES DE PEDRA DE ANÇÃ A) CRISTAIS EM FORMA ACICULAR (AMPLIAÇÃO 350X) B) REVESTIMENTO AMORFO DE ASPECTO CEROSO (AMPLIAÇÃO 400X) C) COLUNAS DE TAMANHO MÉDIO DE 80 μm (AMPLIAÇÃO 250X) D) CRISTAIS COM FORMAS IRREGULARES (AMPLIAÇÃO 400X).....	25
FIGURA 18 - IMAGENS FESEM DOS PROVETES DE CALCÁRIO MOLEANOS. A) REVESTIMENTO AMORFO E DE FORMAS QUADRANGULARES (AMPLIAÇÃO 400X) B) AGREGADOS PRISMÁTICOS (AMPLIAÇÃO 500X) C) CRISTAIS DE FORMAS IRREGULARES (AMPLIAÇÃO 500X) D) CRISTAIS DE FORMA ACICULAR (AMPLIAÇÃO 750X)	26
FIGURA 19 - ESTIMATIVA DE REDUÇÃO EM NaCl EM PROFUNDIDADE, COM BASE NOS VALORES DE CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA MEDIDOS NO PÓ PÉTREO COLIGIDO DOS PERFIS DE PERFURAÇÃO A) GEL AGAR 2 % APLICADO NA PEDRA DE ANÇÃ B) GEL AGAR 4 % APLICADO NA PEDRA DE ANÇÃ C) PASTA DE CELULOSE NA PEDRA DE ANÇÃ D) GEL AGAR A 4 % APLICADO NO CALCÁRIO MOLEANOS	28

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: VALORES DE POROSIDADE ABERTA E COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE DA PEDRA DE ANÇÃ E DO CALCÁRIO DE MOLEANOS	14
TABELA 2: CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA MÉDIA ($\mu\text{S}/\text{CM}$) MEDIDA NO EXTRACTO SOLÚVEL DO GEL AGAR E DA PASTA DE CELULOSE APLICADOS NA PEDRA DE ANÇÃ.....	20
TABELA 3: CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE Cl^- (MG/L) DETERMINADA POR CROMATOGRAFIA IÓNICA NO EXTRACTO SOLÚVEL DO GEL AGAR E DA PASTA DE CELULOSE APLICADOS NA PEDRA DE ANÇÃ....	20
TABELA 4: CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA MÉDIA ($\mu\text{S}/\text{CM}$) MEDIDA NO EXTRACTO SOLÚVEL DO GEL AGAR E DA PASTA DE CELULOSE APLICADOS NO CALCÁRIO MOLEANOS.....	21
TABELA 5: CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE Cl^- (MG/L) DETERMINADA POR CROMATOGRAFIA IÓNICA NO EXTRACTO SOLÚVEL DO GEL AGAR E DA PASTA DE CELULOSE APLICADOS NO CALCÁRIO MOLEANOS.....	21
TABELA 6 – VALORES MÉDIOS DAS MEDIÇÕES DE COR DOS PARÂMETROS DE LUMINOSIDADE (L^*), COORDENADAS A^* (VERMELHO-VERDE) E B^* (AZUL-AMARELO), CROMA (C^*) E VARIAÇÃO TOTAL DE COR (ΔE^*), NOS PROVETES DE PEDRA DE ANÇÃ	36
TABELA 7 – VALORES MÉDIOS DAS MEDIÇÕES DE COR DOS PARÂMETROS DE LUMINOSIDADE (L^*), COORDENADAS A^* (VERMELHO-VERDE) E B^* (AZUL-AMARELO), CROMA (C^*) E VARIAÇÃO TOTAL DE COR (ΔE^*), NOS PROVETES DE CALCÁRIO MOLEANOS.....	36

1. INTRODUÇÃO

1.1. Preâmbulo

A presença de sais solúveis no património cultural pétreo, nomeadamente, em esculturas e edifícios históricos, constitui um dos principais problemas para a sua conservação (Pel *et al.*, 2010). A cristalização de sais pode ocorrer à superfície tomando a designação de eflorescência salina, podendo afectar a nível estético e influenciar o transporte de sal e de humidade (Sawdy *et al.*, 2008), como pode ocorrer no interior da matriz porosa, sendo neste caso denominada sub-eflorescência ou criptoefflorescência, exercendo tensões internas nas paredes dos vazios, podendo levar perdas irreversíveis de material (Borrelli, 1998; Charola, 2000). A cristalização de sais ocorre quando a sua concentração excede a sua solubilidade, tornando a solução salina sobressaturada. É importante conhecer as condições ambientais (temperatura e humidade relativa) para se evitar ciclos de dissolução/recristalização de sais, pois uma solução saturada de um determinado sal a uma certa temperatura corresponde a um certo equilíbrio de humidade relativa (Borrelli, 1998; Doehne, 2002; Sawdy *et al.*, 2008). Os sais têm proveniência diversa como é o caso dos materiais de construção ou de fontes externas como contaminantes atmosféricos, aerossol marinho, materiais utilizados na conservação e no restauro, entre outros (Charola, 2000; Doehne & Price, 2010). Quando dissolvidos, os sais podem ser transportados de diferentes formas: chuva, infiltração, condensação e humidade ascensional, entre outros (Borrelli, 1998). A água entra no substrato em fase líquida (por capilaridade e infiltração) ou sob a forma de vapor (condensação e higroscopicidade) (Charola, 2000).

É importante conhecer o tipo, a quantidade e a distribuição dos sais nas superfícies degradadas para se perceber de onde provêm e qual será a intervenção mais adequada (Borrelli, 1998). Várias são as abordagens actualmente consagradas no que se refere ao controlo da degradação por sais solúveis: (i) aplicação de métodos de dessalinização, que pretendem eliminar ou minimizar os sais presentes, que se considera como sendo aqueles que é são habitualmente utilizada pelos conservadores restauradores, (ii) aplicação de métodos de conservação preventiva, em que se procura controlar as condições ambientais e alterar o comportamento dos sais, e (iii) aplicação de métodos correctivos, que procuram eliminar a fonte de contaminação salina e desta forma mitigar a degradação provocada pelos sais (Fig. 1).

Face ao exposto, a presente dissertação tem como objetivo estudar a utilização do gel agar para a dessalinização de rochas carbonatadas, comparando-o com um dos métodos de dessalinização mais utilizados, as compressas de celulose (Heritage *et al.*, 2013). A aplicação do gel agar tem como vantagens controlar e limitar a quantidade de água libertada para o substrato pétreo e permitir igualmente uma penetração rápida e profunda da água de forma gradual (processo sinérese) (Cremonesi, 2012). Pretende-se com este estudo contribuir para o aumento do conhecimento sobre o modo de actuação do gel agar, a adequação do tempo de aplicação, a influência da sua concentração, a sua eficácia de extracção, assim como possíveis consequências negativas do processo.

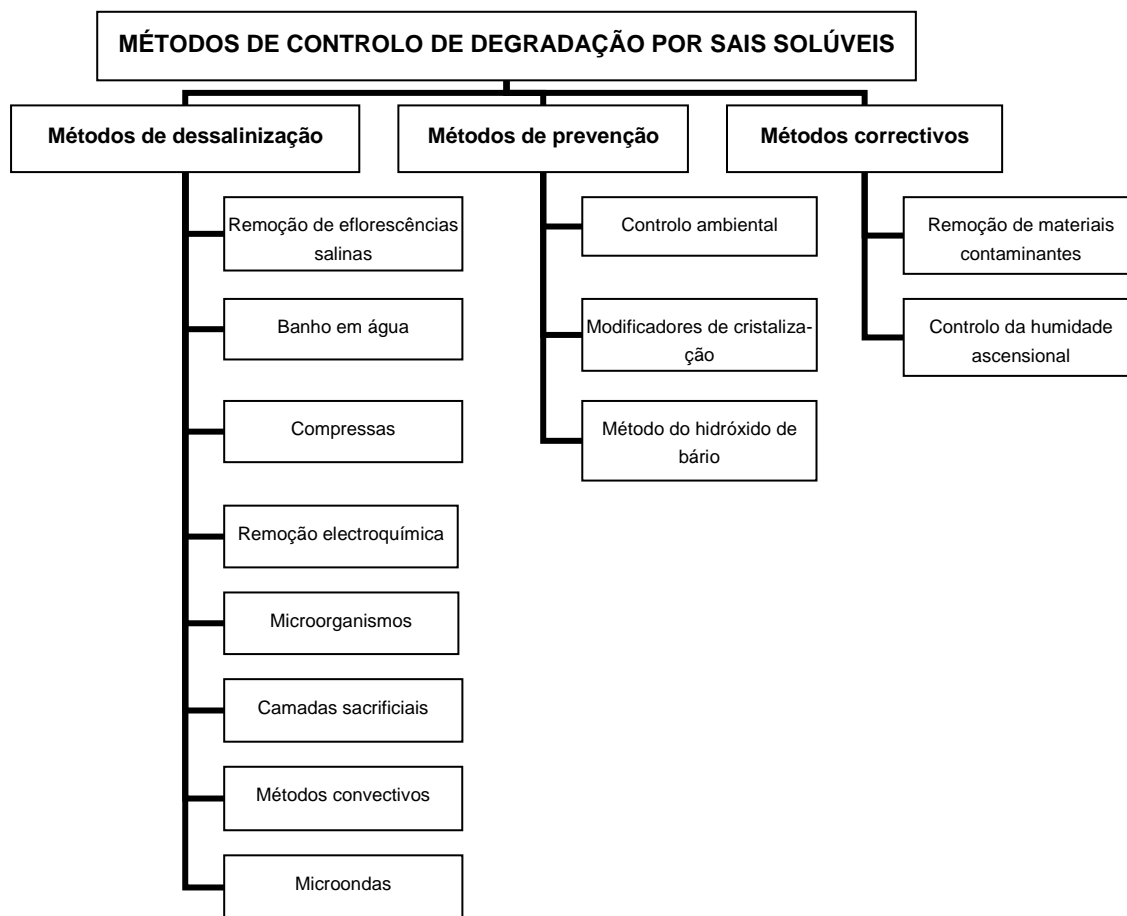


Figura 1 - Métodos de controlo de degradação por sais solúveis

1.2. Métodos de dessalinização

Foi realizada a recolha bibliográfica sobre os métodos de dessalinização para materiais pétreos, tanto para edifícios históricos como para esculturas, com intuito de conhecer todas as práticas existentes. Neste capítulo procurar-se-á apresentar de forma resumida cada método, as suas vantagens e limitações.

1.2.1. Remoção mecânica de eflorescências salinas

A remoção mecânica das eflorescências salinas é realizada, normalmente, através de escovagem. Este método não intervém directamente na origem dos sais, mas minimiza os danos causados pelos mesmos, evitando a reabsorção dos sais para interior do material poroso (Vergès-Belmin & Siedel, 2005; Sawdy *et al.*, 2008). Apesar de ser considerado um método não-invasivo, este método pode afetar o comportamento termodinâmico dos sais restantes no interior do material e influenciar o seu transporte e a taxa de evaporação do objecto, assim como, provocar variações de humidade relativa (Sawdy *et al.*, 2008). Tem como vantagens, melhorar a nível estético as superfícies e minimizar o teor de humidade no interior do material pétreo (Sawdy *et al.*, 2008).

1.2.2. Banho de imersão em água

O banho de imersão em água consiste em colocar a peça totalmente imersa, em água com baixa mineralização (desionizada ou destilada), onde irá decorrer o processo de difusão por gradiente de concentração, entre o material pétreo contaminado e a água (Bromblet *et al.*, 2011). Caso se trate de objectos com elevada concentração salina deve iniciar-se o processo com banhos de água que apresentem um certo potencial iónico, para evitar uma elevada diferença de pressão osmótica nas primeiras fases de tratamento. O banho de imersão em água pode ser feito num único banho estático ou em banhos sucessivos de curta duração (Frazen *et al.*, 2008; Bromblet *et al.*, 2011). O tanque onde é colocado o objecto deve ser largo o suficiente para permitir a imersão total e evitar um volume de água excessivo para não dificultar detecção e a quantificação de sal. O tanque deve ser cheio progressivamente para que o objecto alcance uma boa saturação capilar. O objecto não deve ser colocado directamente no tanque mas sim estar ligeiramente levantado para promover o movimento da água por todas as faces (Bromblet *et al.*, 2011). É um processo moroso mas que poderá alcançar elevadas taxas de extracção de sal. A dessalinização é considerada conseguida quando a condutividade da água do banho é próxima da água pura (Frazen *et al.*, 2008). A eficácia da dessalinização pode ser maior utilizando um sistema de bombeamento diário para permitir a saída máxima de sais, uma coluna para desionizar e filtrar a água para eliminar os sais extraídos, colocar o objecto entre dois eléctrodos para produzir um fluxo eléctrico no banho, e combinar banho numa das faces do objeto e a outra estar coberta de compressas (Frazen *et al.*, 2008; Bromblet *et al.*, 2011). O último passo deste método é o processo de secagem. As condições de secagem são importantes porque dependem do volume, espessura e características petrofísicas do objecto, assim como é necessário controlar a temperatura e humidade relativa (Bromblet *et al.*, 2011). Neste caso existe o risco de aparecimento de colonização biológica e para evitar recomenda-se cobrir o banho, mantendo-o no escuro, limpar o tanque a cada banho e manter uma temperatura baixa (10 a 15 °C) (Bromblet *et al.*, 2011).

1.2.3. Compressas

Método por excelência em conservação quando há necessidade de intervir em superfícies afectadas por sais. Este método baseia-se na aplicação de um ou vários materiais hidrofílicos (algumas misturas podem ser feitas para melhorar a adesão, retracção da secagem e trabalhabilidade (Vergès-Belmin & Siedel, 2005)) com baixo conteúdo iónico, que são humedecidos com água desionizada e aplicados nas superfícies pétreas. De entre esses materiais destacam-se, segundo Vergès-Belmin & Siedel (2005) as argilas (bentonite, atapulgite, sepiolite, caulinite) e os compostos de celulose (algodão, pó de celulose e pasta de celulose). Às compressas podem ser adicionados alguns agregados como areias de quartzo, sílica expandida ou outros tipos de aditivos como resinas de troca iónica para ajudar na extracção (Vergès-Belmin & Siedel, 2005). O processo de extracção de sais, através das compressas, consiste em duas

fases: (i) a compressa liberta água para o interior do substrato pétreo e irá dissolver os sais solúveis, (ii) os sais dissolvidos vão mover-se na forma de solução aquosa do objecto para a compressa através do processo de difusão (compressa húmidas) ou advecção (compressa de secagem) (Pel *et al.*, 2010). O processo de difusão consiste na utilização de compressas permanentemente húmidas, para que a migração de sais dissolvidos se dê através do gradiente de concentração entre a solução salina (baixa concentração) e o objecto (maior concentração) (Pel *et al.*, 2010). Poderá ser necessário substituir compressas caso estas estejam saturadas de sal, para haver continuidade na sua extracção. Este é um processo lento que pode durar semanas ou meses (Pel *et al.*, 2010). No caso da advecção, as compressas são aplicadas húmidas para dissolver os sais e são deixadas a secar, ou seja, o transporte dos sais para a compressa dá-se por forças capilares durante o processo de secagem (Pel *et al.*, 2010). Este mecanismo é dependente dos tamanhos dos poros. É um processo rápido que tem a vantagem de introduzir menos humidade no objecto. A temperatura, humidade relativa, condições de ventilação e adesão da compressa podem igualmente influenciar a cinética de transferência das soluções e o local de deposição de sal.

1.2.3.1. Remoção electroquímica

Este método consiste em estabelecer um campo eléctrico através do material poroso afectado pela presença de sais solúveis. Uma vez estabelecido o campo eléctrico, os iões presentes no material, os quais são responsáveis pelo transporte da corrente, são forçados a migrar para as proximidades dos eléctrodos de sinal oposto (Ottosen & Christensen, 2012), podendo estes serem retidos e extraídos por materiais localizados entre os eléctrodos e o material a tratar, como por exemplo, em compressas (Vergès-Belmin, 2003; Ottosen & Christensen, 2012). Os mecanismos principais de transporte de sal são a electromigração e a electro-osmose em que a movimentação dos iões em água é influenciada pelo gradiente de potencial eléctrico (Ottosen & Christensen, 2012).

Este método é, também, utilizado para acelerar outros métodos como banho de imersão em água e as compressas (Vergès-Belmin, 2003). Tem como desvantagem a acidez e a alcalinidade que geram à volta dos eléctrodos, provocando variações de pH, devido à electrólise da água (Ottosen & Christensen, 2012). As mudanças extremas de pH podem danificar o substrato pétreo o que pode ser evitado com uma compressa argilosa rica em caulinite e carbonato de cálcio nas câmaras dos eléctrodos, para tamponizar os grupos H^+ formados enquanto para os grupos OH^- é utilizado, por exemplo, um ácido fraco (Rørig-Dalgaard, 2013; Skibsted *et al.*, 2015).

A eficácia do processo electroquímico pode ser afectada pelas características estruturais da pedra, nomeadamente, pela dimensão dos poros, a natureza e complexidade das soluções salinas, tempo de aplicação, distância entre eléctrodos e intensidade de corrente eléctrica aplicada, entre outros (Vergès-Belmin, 2003; Feijoo *et al.*, 2013).

1.2.4. Microorganismos

Os microorganismos são capazes de remover alguns tipos de sais, nomeadamente, nitratos e sulfatos, através do seu metabolismo (Alfano *et al.*, 2011). As bactérias redutoras de sulfatos são utilizadas para remoção de crostas negras, dissociando o gesso em iões Ca^{2+} que reagem com dióxido de carbono, formando nova calcite, e em iões de SO_4^{2-} que são reduzidos pela bactéria (Webster & May, 2006). As bactérias redutoras de nitratos transformam os iões de nitratos em azoto gasoso (Vergés-Belmin, 2003). A aplicação de microorganismos na superfície pode ser directa ou através, por exemplo, de compressa ou géis (Alfano *et al.*, 2011). A utilização de um sistema de entrega inerte apresenta a vantagem de fornecer água, que é essencial para a sobrevivência e a actividade microbiana (Alfano *et al.*, 2011). Um dos sistemas de entrega mais utilizados é o Carbogel que é um gel transparente, capaz de prender em suspensão as células bacterianas e de as manter em condições húmidas e anaeróbicas (Gioventù & Lorenzi, 2013).

O uso dos microorganismos tem algumas vantagens em relação às técnicas tradicionais por ser um método selectivo, não invasivo, não tóxico e é compatível com o meio ambiente, assim como, permite uma remoção gradual e controlada e, em profundidade (Cappitelli *et al.*, 2007; Alfano *et al.*, 2011; Gioventù & Lorenzi, 2013). As desvantagens deste método podem ser o número sucessivo de aplicações, remoção de número restrito de sais (sulfatos e nitratos) e só à superfície e poder proporcionar crescimento de outros microorganismos (Cappitelli *et al.*, 2007; Gioventù & Lorenzi, 2013). Os factores que poderão influenciar este método são: o tipo de microorganismos, nem todos tem capacidade de utilizar determinado sal na sua actividade metabólica; o sistema de entrega porque tem de garantir hidratação adequada aos microorganismos; as condições aeróbicas e anaeróbicas, e ambientais *in situ*; por exemplo a presença de metais pesados pode inibir o metabolismo dos microorganismos devido à sua toxicidade (Alfano *et al.*, 2011) (Gioventù & Lorenzi, 2013)

1.2.5. Camadas sacrificiais

As camadas de sacrifício, argamassas e rebocos, são aplicadas sobre o material pétreo para minimizar danos provocados por sais (Auras, 2008). Essas camadas são substituídas periodicamente e usadas com intuito de proporcionar a cristalização dos sais no seu interior, salvaguardando os outros elementos construtivos. As argamassas e rebocos podem ser à base de cimento, de cal aérea e hidráulica. As argamassas e rebocos à base de cimento têm como características uma porosidade elevada (cerca de 50 % vol.) e macroporos. Geralmente, é utilizado um sistema de duas camadas, em que a superior apresenta mistura de hidrorrepelentes para que o sal entre lentamente na camada interior. A água irá evaporar e sair por difusão do vapor de água enquanto os sais cristalizam nos poros largos, mantendo a superfície do reboco seca e livre de eflorescências. Tem como limitação o teor de humidade e sal na alvenaria: se forem baixos, o reboco funciona a longo prazo, mas se forem altos, pode haver uma redistribuição dos mesmos. As argamassas de cal têm como características a capilaridade elevada e

força limitada, mas suficiente para suportar a cristalização de sais por um longo tempo, dependendo da composição e do tipo de aplicação (Auras, 2008). As argamassas feitas de cal não hidráulica são facilmente susceptíveis a danos provocados por sais, surgindo problemas como descoloração, manchas de humidade e eflorescências. Podem ser usadas como camadas sacrificiais protegendo superfícies de grande valor. A cal hidráulica natural, também, pode trazer problemas de manchas de água ou descoloração caso a alvenaria tenha elevado teor de humidade. A argamassa de cal pode ser utilizada para refechar de juntas em vez de reboco para minimizar problemas estéticos. Ao usar-se argamassas à base de cal hidráulica há possibilidade de manter os rebocos históricos nas zonas com menos humidade e sais. As argamassas de cal podem extrair sais da alvenaria e comparadas com as argamassas à base de cimento, estas são facilmente removidas sem deixar resíduos (Auras 2008).

1.2.6. Métodos convectivos

Os métodos convectivos são utilizados, principalmente, para dessalinizar tijolos e blocos de pedra por pressão hidrostática e por sucção. A dessalinização por pressão hidrostática consiste em envolver as faces laterais do objecto com uma folha impermeável, e a face superior é fornecida por um reservatório de água. De seguida, o objecto é colocado num recipiente que irá recolher a solução salina que sai da face descoberta do objecto. A extracção de sais por pressão hidrostática pode durar dias ou meses (Vergés-Belmin, 2003). A dessalinização por sucção consiste em envolver o objecto numa folha de plástico com excepção da face inferior, e é equipado com várias válvulas de sucção ligados a uma bomba de vácuo. A face que não fica envolvida por uma folha de plástico é imersa em água. A água irá penetrar na pedra, dissolvendo os sais e “sugando-os” para fora. Este processo chama-se “método Kratz”. Ao utilizar-se este método é preciso ter em atenção o aparecimento de fungos e caso o objecto tenha policromia ou a superfície fragilizada, porque a água neste processo é conduzida, preferencialmente, por fissuras (Vergés-Belmin, 2003). Este é um processo rápido quando aplicado em objectos de pequenas dimensões (Vergés-Belmin, 2003).

1.2.7. Microondas

Este método tem como princípio a remoção da água e dos sais da pedra, através do fenómeno de exsudação, no decurso do tratamento sob microondas. A aplicação de microondas, numa amostra previamente molhada, produz um aumento de temperatura maior no centro da pedra do que na sua periferia (gradiente de temperatura “inversa”), formando vapor de água, no interior, impulsionando a solução salina para o exterior. É observado, neste processo, que a profundidade de penetração térmica é superior à da profundidade de penetração da onda no material poroso, sendo que não é necessário utilizar potências elevadas de microondas (Minder-Heng *et al.*, 1994). Há diversos factores que poderão influenciar a eficácia deste método: (i) teor de humidade inicial do objecto para que esta seja, posteriormente, extraída na fase líquida, (ii) a presença de sais que influenciam o comportamento térmico do material e (iii) o tipo de

pedra e as suas respectivas características (Minder-Heng *et al.*, 1994). Este método tem como desvantagens, o aumento de temperatura da pedra que pode chegar aos 100 °C, poderão ser necessárias várias repetições do processo ou manter durante muito tempo sob microondas (Minder-Heng *et al.*, 1994; Vergès-Belmin, 2003). Há a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a aplicação deste método.

1.3. Gel agar na conservação

A utilização de géis aquosos é uma estratégia comum na conservação, nomeadamente, em acções de limpeza, quando se lida com materiais sensíveis à água porque aumentam a viscosidade da água e limitam a sua penetração e a difusão da água, assim como limitam que se espalhem sobre a superfície a quantidade de água libertada (Stulik *et al.*, 2004; Wolbers & Stavroudis, 2012). Os géis têm a vantagem de oferecer um tempo de evaporação mais lento permitindo que a solução penetre e solubilize mais, em profundidade, o material a remover como manchas, sais ou sujidade presentes em substratos porosos (Stulik *et al.*, 2004). Existem diferentes tipos de géis que são utilizados na conservação, nomeadamente em acções de limpeza: gomas ou polissacarídeos (xantana, gelana e agar) (Cremonesi, 2012; Wolbers & Stavroudis, 2012), éteres de celulose (exemplo: Klucel) (Wolbers & Stavroudis, 2012), poliácridatos (exemplo: Carbopol) (Wolbers & Stavroudis, 2012), Velviseil Plus (Angelova *et al.*, 2016), Laponite RD (Angelova *et al.*, 2016), géis à base de poliamidas (Baglioni *et al.*, 2014) e dispersões muito viscosas de álcool polivinílico e bórax (Baglioni *et al.*, 2014).

O gel agar foi introduzido, na conservação e restauro, por Wolbers em 2003, e é, normalmente, utilizado para acções de limpeza de diferentes tipos de materiais. É um gel rígido que oferece a vantagem de não precisar de uma solução neutralizante/solvente de remoção (Cremonesi, 2012). Para além de ser utilizado em limpeza de superfícies, alguns autores reportam a habilidade do gel agar de extrair sais solúveis de materiais pétreos (Sansonetini *et al.*, 2012). O agar é um polissacarídeo extraído de diversos géneros de algas vermelhas da classe *Rhodophyceae* (género *Gelidium*, *Gracilaria*, *Gelidiella*, *Pterocladia* e *Sphaerococcus*), composto, principalmente, por agarose e agarpectina (Gulotta *et al.*, 2014). A agarose é responsável pelas propriedades de gel do agar devido ao seu elevado peso molecular. A agarpectina é um polímero sulfatado em que os volumosos grupos de sulfatos diminuem os tamanhos dos poros da rede do polímero, reduzindo a velocidade da descarga de água (Cremonesi, 2012). O agar é insolúvel em água fria, necessitando de ser dissolvido em água quente, sendo que o seu ponto de fusão é 85 °C e ao arrefecer gelifica a temperaturas 35-40°C, tornando-se num gel rígido (Berzioli, 2011; Scott, 2012). É um gel termo-reversível que consegue reter grandes quantidades de água, assim como a libertar através do processo de sinérese (Cremonesi, 2012).

O agar em solução encontra-se na forma de enrolamento aleatório e quando gelifica forma cadeias de Agarobiose ligadas umas às outras, formando uma hélice dupla (Fig. 2). As cadeias entrelaçam com tanta força que os espaços entre elas se fecham, prendendo a água no interior de uma forma eficaz. As quatro terminações de duas cadeias de Agarobiose não participam na

hélice, mantendo a forma de colóide, permitindo a que se una a outras terminações, produzindo um retículo tridimensional estendido de hélices que contenham água (Fig. 2). A força do gel depende do grau de reticulação (Berzioli, 2011).

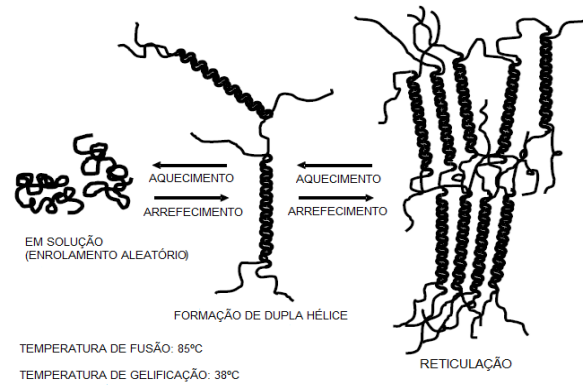


Figura 2 – Mecanismo de gelificação do agar (adaptado de Berzioli, 2011)

O gel agar com percentagens de 2 % a 7 % apresenta poros entre 100 e 300 nm permitindo que o gel actue como uma esponja molecular e que tenha como processo de absorção, o gradiente de concentração (Scott, 2012).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

2.1.1. Material pétreo

Para o estudo de dessalinização de rochas carbonatadas através da utilização do gel agar foram escolhidos dois materiais pétreos portugueses: Pedra de Ançã e calcário tipo Moleanos Macio. As amostras de pedra foram obtidas, respectivamente, em pedreiras na zona de Ançã (Cantanhede, Coimbra) e em Prazeres de Aljubarrota (Alcobaça, Leiria). Estas foram, posteriormente, cortadas em provetes paralelepípedicos com 3,8 x 3,8 x 1,6 cm (largura x comprimento x altura) através de uma serra de diamante circular e utilizado como tratamento final o carbono 180 (carboneto de silício), sem qualquer outro tratamento de superfície.

2.1.1.1. Pedra de Ançã

A Pedra de Ançã é um calcário macio, branco amarelado, do Jurássico Médio, bioclástico e calciclástico, oolítico. É constituído por grãos de calcite com pequenas quantidades de quartzo. Uma caracterização petrográfica, química, física e mecânica detalhada deste calcário é apresentada por Dionísio (1997). De acordo com Ferreira Pinto e Delgado Rodrigues (2008), a Pedra de Ançã apresenta habitualmente uma distribuição unimodal do tamanho dos poros de diâmetro entre 0,05 e 1 μm . É um parâmetro importante a considerar para avaliar o comportamento do gel e da pasta no processo de dessalinização.

A Pedra de Ançã foi muito utilizada como material em escultura e em arquitectura em Portugal e em vários outros pontos da Península Ibérica, devido às características que a tornam fácil de trabalhar (Aires-Barros, 2001).

2.1.1.2. Calcário tipo Moleanos Macio

O calcário tipo Moleanos Macio, daqui para a frente designado Calcário Moleanos, é de cor cinzento-esbranquiçado a creme claro, calciclástico e bioclástico, oolítico. A Formação Moleanos pertence ao Caloviano (Jurássico Médio) e apresenta grande continuidade ao longo do flanco W da Serra dos Candeeiros (Casal Moura & Carvalho, 2007; Carvalho, 2015). Segundo Carvalho (2015), o diâmetro médio dos poros do Calcário Moleanos varia entre 100 a 200 μm .

O Calcário Moleanos é utilizado, principalmente, em pavimentos e revestimentos de paredes e cantarias, assim como, em esculturas contemporâneas

2.1.2. Materiais absorventes de dessalinização

2.1.2.1. Gel Agar

O gel agar utilizado neste estudo foi um agar bacteriológico processado, da marca Oxoid® e, segundo a empresa comercializadora (Enzymatic) apresenta baixos teores de Ca e Mg e capacidade de gelificação a partir 1,5 % (p/v) (Anexo I).

Foram realizados ensaios com duas concentrações de gel agar: 2 % e 4 % (p/v). Ambas as concentrações foram preparadas através da suspensão do pó de agar em água ultra pura (tipo 1: resistividade de 18,2 MΩ.cm a 25 °C). A suspensão em água foi aquecida em microondas, até atingir o ponto de ebulição para depois arrefecer até à temperatura ambiente, o que conduziu à formação de um gel fluido (a 40-45 °C). De acordo com a indicação sugerida por Berzioli (2011), procedeu-se em seguida à redissolução do gel, para se obter um gel homogéneo e com maior capacidade de retenção de água. Cerca de 7 ml de gel agar foi aplicado na superfície dos provetes, em estado semi-sólido (por forma a garantir um bom contacto com a superfície), o que correspondeu a um volume de água por provete de aproximadamente 6,86 ml (gel a 2 %) e 6,72 ml (gel a 4 %). Após arrefecimento, formou-se uma camada de gel rígido com cerca de 3 g e espessura média de 0,5 cm.

Foi realizada uma caracterização inicial do gel agar a 2 % e a 4 %, com o objectivo de saber se poderiam conter iões que pudessem ser libertados para o substrato pétreo. O gel a 2 % e a 4 % apresentaram valores de condutividade eléctrica compreendidos, respectivamente, entre 12,8 µS/cm e 26 µS/cm e valores de pH a variar entre 6,5 e 7. No que se refere à concentração de aniões foram detectados cloretos e fosfatos com valores, respectivamente, de 4,33-6,11 mg/L e 2,24-3,97 mg/L. Foram, também, detectados iões de SO_4^{2-} e NO_3^- mas em concentrações muito baixas, podendo estes serem considerados como quase inexistentes.

O gel agar (em ambas as concentrações estudadas) quando observado à luz UV apresenta ligeira fluorescência branca azulada.

2.1.2.2. Pasta de celulose (Arbocel® BC 1000)

A pasta de celulose utilizada foi a Arbocel® BC 1000, uma das mais utilizadas pelos conservadores-restauradores (Vergès-Belmin *et al.*, 2013). Segundo Kröner *et al.* (2016), é um material com porosidade elevada (valor médio 89,1 %) que apresenta, maioritariamente, poros com diâmetro médio superior a 75 µm. A largura e o comprimento das fibras são, respectivamente 20 e 700 µm (Vergès-Belmin *et al.*, 2013) (Anexo II).

A pasta de celulose foi preparada por adição de água desionizada até adquirir consistência que permitisse boa aderência na superfície pétreo. Face aos testes preliminares foi escolhida a concentração de 7,5 % (p/v), o que correspondeu aplicação de compressas com aproximadamente de 10 ml de água por provete.

Procedeu-se igualmente à caracterização inicial da pasta de celulose antes de se proceder à dessalinização das amostras pétreas. A pasta de celulose apresentou valores médios de condutividade eléctrica de 4 µS/cm, pH de 7 e foram detectados cloretos com concentrações no intervalo entre 6,32 e 6,61 mg/L.

A pasta de celulose quando observada à luz UV apresenta fluorescência azulada.

2.2. Metodologia

. Para o presente trabalho, foi realizado primeiramente a caracterização inicial dos materiais pétreos e absorventes (anteriormente descritos na secção 2.1), e de seguida efectuou-se a contaminação salina das amostras pétreas (secção 2.2.1) e caracterização das mesmas (secção 2.2.3). As amostras contaminadas de sal foram dessalinizadas através da aplicação do gel agar e da pasta de celulose na superfície (secção 2.2.2) e procedeu-se à análise das superfícies pétreas e dos materiais absorventes (secção 2.2.3). Na Figura 3, apresenta-se a metodologia adoptada na presente dissertação.

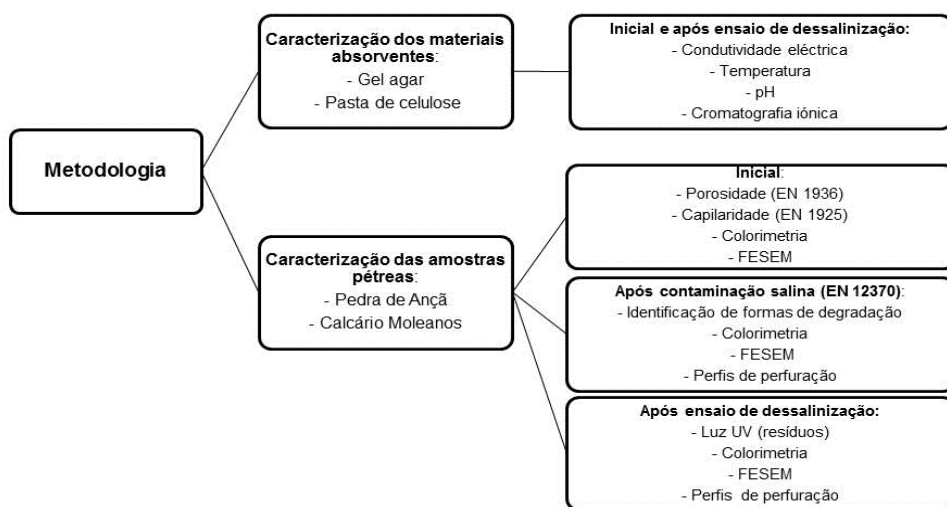


Figura 3 - Metodologia adoptada

2.2.1. Ensaio de contaminação salina

O teste de envelhecimento salino foi realizado utilizando uma solução a 14 % (p/v) de cloreto de sódio, adaptando o procedimento normativo EN 12370 (Anexo III). O cloreto de sódio (NaCl) é frequentemente encontrado como produto de alteração associado a diversas formas estudadas por investigadores e conservadores (Gomez-Heras & Fort, 2007).

2.2.2. Ensaios de dessalinização

Os ensaios de dessalinização consistiram na aplicação, seja do gel agar no estado semi-sólido nas duas concentrações testadas (Fig. 4 a), seja das compressas de pasta de celulose (Fig. 4 b), sobre as superfícies pétreas contaminadas com NaCl, durante tempos de contacto pré-definidos: 6, 24 e 48 horas. Para cada situação da aplicação do gel foram ensaiados 3 provetes pétreos e para a pasta de celulose apenas 1 provete. Os ensaios decorreram em condições laboratoriais com temperatura 25 ± 5 °C e humidade relativa de 60 ± 5 %.

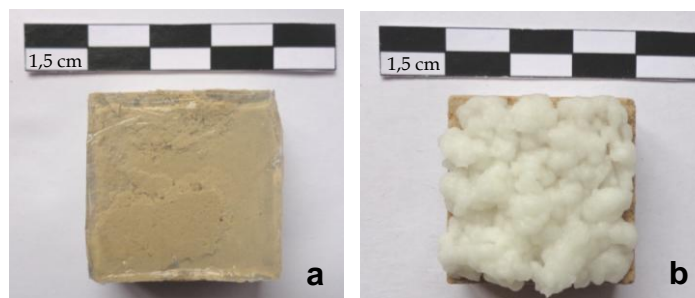


Figura 4 – Aplicação dos materiais absorventes de dessalinização, neste caso, na Pedra de Ançã: a) gel agar, b) pasta de celulose

Imediatamente após a aplicação do gel agar e da pasta de celulose, cada conjunto foi completamente encapsulado em película aderente para minimizar a evaporação da água. Ao longo do tempo de aplicação dos agentes de dessalinização foi realizada a medição da altura da franja de absorção de água pelos provetes, por forma a acompanhar a libertação água para o substrato (sinérese). Após o tempo de contacto pré-estabelecido, houve a remoção manual do gel agar e da pasta de celulose e os provetes foram pesados e colocados na mufla para secagem (até massa constante). A camada de gel rígido foi dissolvida e agitada, durante 2 horas, em 300 ml água ultrapura aquecida, para que fosse possível filtrar e analisar posteriormente a solução resultante por cromatografia iónica. A pasta de celulose foi, igualmente, agitada durante 2 horas em 300 ml de água ultra pura. Na solução que contém os iões recolhidos pelo gel agar e pela pasta de papel, removidos das amostras pétreas, mediram-se igualmente a condutividade eléctrica, a temperatura e o pH.

2.2.3. Métodos analíticos

Por forma a determinar algumas características do meio poroso dos materiais pétreos estudados, antes do envelhecimento salino, foi determinada a porosidade aberta e estudado o seu comportamento quando em presença de água, de acordo com as normas EN 1936 e EN 1925 (Anexo III).

As amostras envelhecidas por sais foram inspeccionadas visualmente, realizado o seu registo fotográfico e identificadas as diferentes formas de deterioração. Para o efeito, utilizou-se a nomenclatura proposta pelo ICOMOS-ISCS (2008).

A eficácia da dessalinização foi determinada aplicando diversas técnicas laboratoriais, quer nos materiais absorventes de dessalinização (gel agar e pasta de celulose) quer nos provetes pétreos.

No que se refere ao gel agar e à pasta de celulose, realizou-se a sua caracterização antes e após o contacto com as superfícies pétreas contaminadas com NaCl através da medição da condutividade eléctrica e temperatura (WTW cond 330i/set), pH (Consort C931) e análise por cromatografia iónica (Dionex ICS-900).

As superfícies dos provetes pétreos, após remoção manual dos agentes de dessalinização, foram observadas sob luz ultra violeta (Mineralight® UVS-12) de forma a verificar a presença de resíduos.

Foram, também, realizadas medições de cor das superfícies pétreas (sistema CIELAB) utilizando um espectrofotómetro portátil Minolta (modelo CM-508i), com um sistema de iluminação difusa e um ângulo de observação de 8° em relação à normal ao provete em estudo (geometria d/8). O diâmetro de medição é de aproximadamente 8 mm. Foram realizadas cinco medições em cada provete, sendo cada medição a média de 3 leituras. Foi utilizado o observador normalizado CIE 2° e o iluminante D65 (representa a luz média diurna incluindo a radiação ultravioleta com temperatura de cor correlacionada 6504K). Para quantificar a cor foram utilizadas as coordenadas cromáticas no sistema colorimétrico de referência CIE 1931, no espaço cromático uniforme CIE 1976 (CIELAB). Os valores de CIELAB foram medidos e foram calculados a variação de cor total (ΔE^*) e o croma (C^*).

A técnica de microscopia electrónica de varrimento de emissão de campo (FESEM), com espectroscopia de energias dispersivas de raios-X (EDS), foi usada para avaliar o processo de dessalinização, assim como, as interações entre o gel agar, pasta de celulose e o material pétreo. Foi utilizado um microscópio Jeol JSM-7001F, equipado com detector de elementos leves Oxford EDS. As amostras foram previamente revestidas por um fino filme condutor de ouro-paládio.

A análise de extracção salina, para além do estudo das pastas de celulose e de gel agar, foi efectuada a partir da análise dos perfis de distribuição dos valores de condutividade eléctrica nos provetes pétreos, antes e após dessalinização. Estes perfis permitem analisar a movimentação dos iões solubilizados do interior dos provetes e saber de forma mais precisa se as percentagens de extracção obtidas correspondem a elevadas taxas de extracção em cada um dos intervalos/troços analisados. Os perfis de perfuração foram efectuados utilizando um berbequim de microperfuração (SINT, DRMS-Cordless), a duas profundidades a partir da superfície, nomeadamente a 0-0,5 cm e 0,5-1 cm, As amostras de pó resultante dos perfis de perfuração obtidos para os intervalos de profundidade considerados, foram pesados, colocadas em 100 ml de água ultrapura e agitadas durante 2 horas. As soluções resultantes foram filtradas e foi medido a condutividade eléctrica, temperatura e pH e analisadas por cromatografia iónica o extracto aquoso obtido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos materiais pétreos

3.1.1. Amostras pétreas sãs

Os dois materiais pétreos escolhidos apresentam diferenças significativas a nível do seu espaço poroso (porosidade aberta) e de comportamento quando em presença de água (absorção de água por capilaridade). A Pedra de Ançã apresenta valores médios de porosidade aberta de 19,5 % e o Calcário Moleanos de 8,79 % (Tabela 1). Os dois materiais evidenciam igualmente diferenças na sua capacidade de absorção de água por capilaridade. A Pedra de Ançã apresenta valores de coeficiente de capilaridade cerca de 2,8 vezes superior aos registados no Calcário Moleanos (Tabela 1) ou seja, maior predisposição para fenómenos de ascensão capilar (Fig. 5).

Tabela 1: Valores de porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade da Pedra de Ançã e do Calcário de Moleanos

		Porosidade aberta (%)	Coefficiente de capilaridade ($\text{g/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$)
Pedra de Ançã	Média	19,5	106,92
	Desvio padrão	2,36	11,05
	Máximo	24,09	94,44
	Mínimo	16,97	123,47
Calcário Moleanos	Média	8,79	37,55
	Desvio padrão	0,55	1,62
	Máximo	9,52	35,69
	Mínimo	8,03	39,98

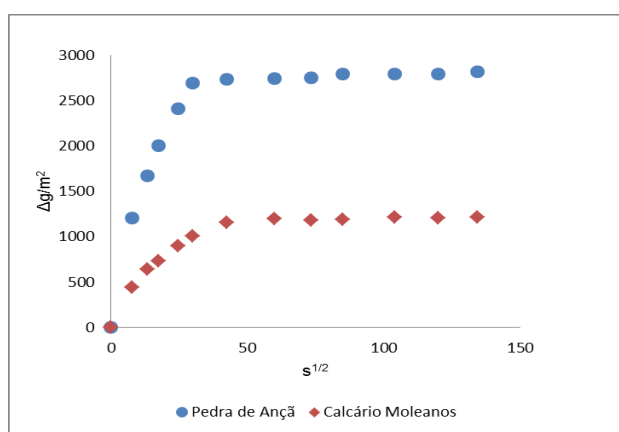


Figura 5 – Curva típica de absorção de água por capilaridade da Pedra de Ançã e Calcário Moleanos onde se mostra a quantidade de água absorvida por unidade de área ($\Delta g/m^2$) em função do tempo ($s^{1/2}$)

3.1.2. Amostras pétreas envelhecidas

Os danos físicos, em ambos os materiais pétreos estudados, provocados pelos testes de envelhecimento ocorreram, principalmente, durante a fase de imersão na solução salina. De facto, a presença da solução salina pode reduzir a resistência mecânica do material poroso, aumentando a taxa de propagação de fissuras, devido à redução da tensão interfacial entre os minerais do material pétreo (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999).

No caso da Pedra de Ançã foram identificados, a partir do 1º ciclo de contaminação salina, formas de degradação da categoria *Descoloração e Depósito*, ou seja, eflorescências e alteração cromática (Fig. 6 b e c). A partir, fundamentalmente, do 5º ciclo apareceram outras formas de degradação e ocorreram perdas significativas de material: fissuras (categoria *Fissuras e Deformação*); descamação (categoria *Destacamento*); e lacunas (categoria *Características induzidas pela perda de material*), tal como se pode observar na Fig. 6 b e c.

No que se refere às alterações cromáticas, as medições efectuadas no final dos ciclos de contaminação salina e após secagem dos provetes, mostraram uma diminuição no parâmetro da luminosidade (L^*), ou seja, a superfícies dos provetes escureceram (Fig. 6 b e c) (Fig.15). Verificou-se, também, aumento da coordenada a^* e, principalmente, da b^* (Anexo IV). O croma (C^*) registou um aumento médio de 4,58 valores em relação aos valores registados nos provetes sãs (Fig.15) (Anexo IV). A variação total da cor (ΔE) registada entre a pedra sã e a contaminada foi de 7,96, sendo este um valor considerado significativo, pois $\Delta E \geq 5$ já é uma variação perceptível pelo olho humano (Perez Ema *et al.*, 2013).

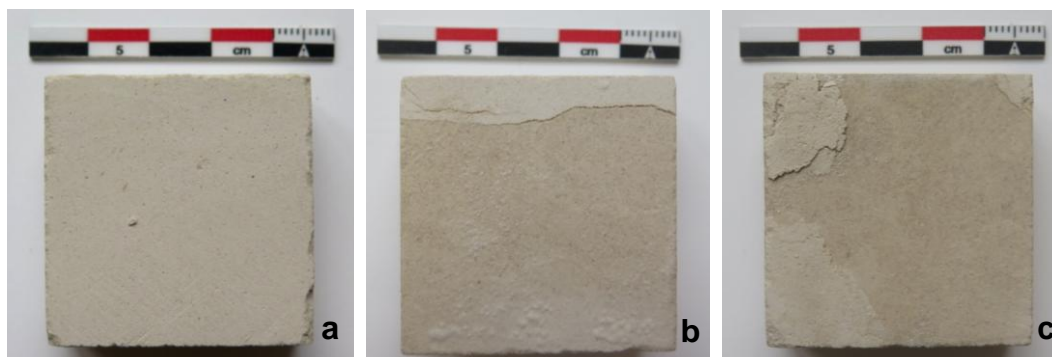


Figura 6 - Provetes de Pedra de Ançã: a) amostra sã; b) amostra, após 10 ciclos de contaminação salina, exibindo como formas de degradação eflorescências, alteração cromática e fissuras; c) amostra, após 10 ciclos de contaminação salina, exibindo como formas de degradação alteração

Através do FESEM foi possível observar características morfológicas e mineralógicas induzidas nas amostras pela cristalização de sais, neste caso, a halite (Fig. 7 a e b). Após 10 ciclos imersão/secagem, observou-se que a halite formou uma película fina amorfa que reveste os grãos de calcite (Fig. 7 b). Em condições de humidade relativa elevada, a halite tende a preencher os poros mais pequenos de forma homogénea, formando um revestimento de cristais micrómetros de aspecto ceroso (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999), como observado no caso presente (Fig. 7 a).

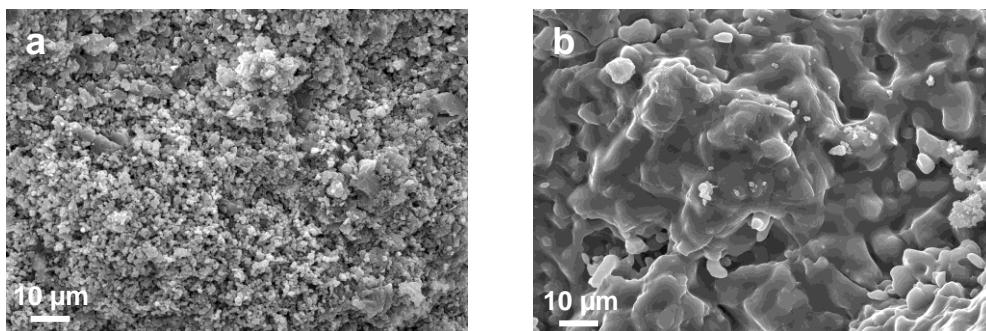


Figura 7 - Imagens FESEM das amostras de Pedra de Ançã (ampliação 1000x): a) amostra sã; b) amostra, após 10 ciclos de contaminação salina, onde se observa o revestimento amorfo da halite

A quantidade média de sal introduzido por provete de Pedra de Ançã foi de 3,13 % (p/p), que corresponde a uma quantidade média de sal por volume de $71,02 \text{ kg.m}^{-3}$. É preciso ter em conta que estes valores estarão de alguma forma subestimados, uma vez que durante os testes de envelhecimento salino houve perdas de material pétreo, não passíveis de ser contabilizados.

Nos provetes de Calcário Moleanos, foram realizados o dobro dos ciclos de imersão/secagem (20 ciclos) comparativamente aos de Pedra de Ançã, com intuito de introduzir o máximo de sal possível, interrompendo os ciclos quando a variação de massa se manteve constante. Neste caso, as amostras não evidenciavam risco de ruptura, por isso os ciclos foram efetuados até não ocorrer grande variação de massa das amostras. Durante os 20 ciclos, identificaram-se diferentes formas de degradação nos provetes, mas de forma menos acentuada do que as observadas nas amostras de Pedra de Ançã, apesar de terem sido contaminadas da mesma forma e com o mesmo sal, ainda que espectável taxas de absorção diferentes dados os valores anteriormente apresentados de porosidade aberta (Tabela 1). Nos provetes observou-se, a partir do 1º ciclo, eflorescências e alteração cromática, (categoria *Descoloração e Depósito*) (Fig. 8 b), e a partir do 3º ciclo, desintegração granular nas arestas dos provetes (categoria *Características induzidas pela perda de material*) e em menor escala descamação (categoria *Destacamento*) (Fig. 8 c). Os materiais ensaiados são ambos calcários oolíticos, no entanto, apresentam características petrofísicas diferentes como é o caso da porosidade aberta, coeficiente de capilaridade (Tabela 1). De facto e de acordo com Rodriguez-Navarro & Doehne (1999), as pedras com grande proporção de microporos são mais susceptíveis aos danos provocados pelos sais, como é o caso da Pedra de Ançã, do que as que têm uma grande proporção de macroporos (Calcário Moleanos).

As mudanças de cor não foram significativas dado que apenas em algumas amostras se visualizou esta alteração (Fig. 8 a, b e c). Em média, a variação total de cor (ΔE), entre a pedra sã e contaminada, é de 4,28. Não se verificou grandes alterações no parâmetro da luminosidade (L^*) registando-se apenas uma ligeira diminuição de 0,75 valores (Fig. 16). A coordenada a^* aumentou ligeiramente, sendo que as maiores diferenças foram registadas ao nível da coordenada b^* que aumentou, em média, cerca de 3,95 valores. O croma (C^*) aumentou, em média, 4,19 valores (Fig. 16) (Anexo IV).

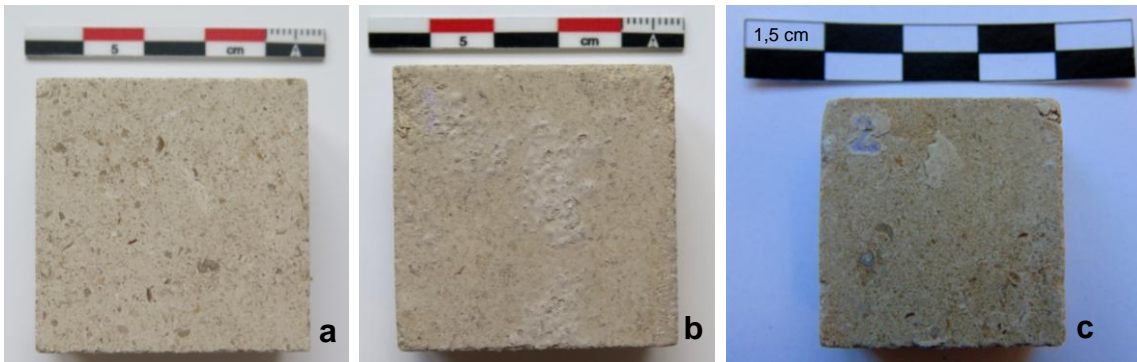


Figura 8 - Amostras Calcário Moleanos: a) amostra sã; b) Amostra, após 20 ciclos de contaminação salina, onde se observa as seguintes formas de degradação: eflorescências, alteração cromática e desintegração granular nas arestas; c) Amostra, após 20 ciclos de contaminação salina, onde se observa a des-

As alterações das características morfológicas e mineralógicas foram observadas por FESEM, após a contaminação por sal (Fig. 9 a e b). A halite formou agregados de cristais de formas irregulares, sendo algumas delas formas cúbicas (Fig. 9 b). Os cristais de formas cúbicas tendem a crescer a condições de humidade relativa altas (Rodriguez-Navarro & Doehne, 1999).

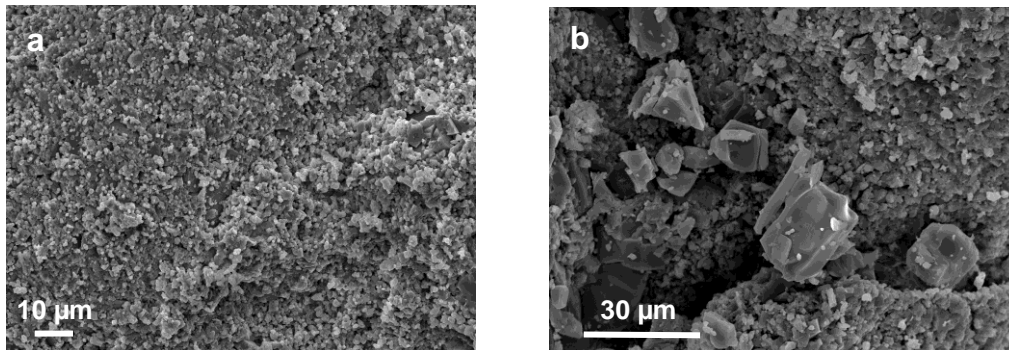


Figura 9 - Imagens FESEM das amostras de Calcário Moleanos (ampliação 1000x): a) amostra sã; b) amostra, após 20 ciclos de contaminação salina, onde observa os cristais irregulares

A quantidade média de sal introduzido por provete de Calcário Moleanos foi de 2,04 % (p/p), o que correspondeu a uma quantidade média de sal por volume de $55,48 \text{ kg.m}^{-3}$. Comparativamente, o Calcário Moleanos, mesmo com o dobro do número de ciclos, permitiu uma introdução, em massa, de NaCl cerca de 65 % da alcançada pela Pedra de Ançã.

3.2. Avaliação da eficácia de dessalinização

3.2.2. Análise do gel agar e da pasta de celulose

O gel agar e a pasta de celulose ao serem aplicados na superfície dos provetes contaminados com NaCl, seja de Pedra de Ançã, seja de Calcário Moleanos, libertaram água para o substrato pétreo (Fig. 10), permitindo dessa forma que ocorresse o processo de difusão de sais por diferença de gradiente de concentração, ou seja, os sais movimentaram-se do meio mais concentrado (amostra pétreo contaminada) para o menos concentrado (gel/pasta) (Pel *et al.*,

2010; Scott, 2012) tal como foi posteriormente confirmado seja pelas medições de condutividade eléctrica, seja pelas análises de cromatografia.

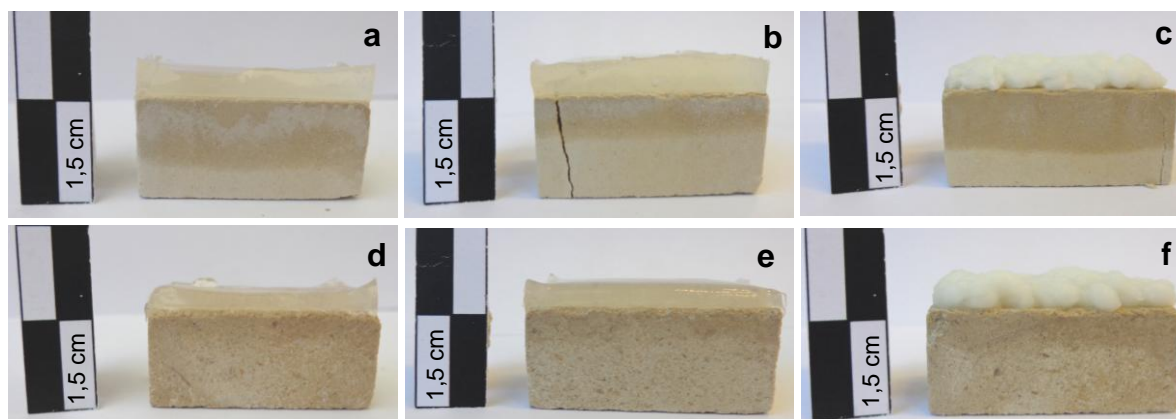


Figura 10 - Aplicação dos materiais absorventes de dessalinização ao final de 10 minutos: a) gel agar 2 %, na Pedra de Ançã, b) gel agar 4 %, na Pedra de Ançã, c) pasta de celulose, na Pedra de Ançã, d) gel agar 2 %, no Calcário Moleanos, e) gel agar 4 %, no Calcário Moleanos, f) pasta de celulose, no Calcário Moleanos

A libertação de água para o substrato, em ambos os processos de dessalinização (Fig. 10), foi realizada de uma forma gradual (sinérese). A aplicação do gel agar permitiu uma libertação mais lenta da água para o substrato comparativamente com a pasta de celulose (valores médios de taxa de difusão da água 20×10^{-2} cm/min), enquanto para pasta de celulose ficaram compreendidos entre $24,2 \times 10^{-2}$ cm/min e $45,1 \times 10^{-2}$ cm/min (Fig. 10 a, b, c e Fig. 11 a). Em termos de aplicação de gel agar, nos provetes de Calcário Moleanos, a difusão média da água foi praticamente idêntica em ambas as concentrações de gel ($18,5 \times 10^{-2}$ cm/min e $19,5 \times 10^{-2}$ cm/min para 2 % e 4 %) (Fig. 10 d, e) (Fig. 11 b). Em contrapartida, na Pedra de Ançã, a difusão média de água verificada a quando da utilização do gel agar a 2 % foi de $24,0 \times 10^{-2}$ cm/min e a 4 % de $18,5 \times 10^{-2}$ cm/min (Fig. 11 a). No que se refere à aplicação da pasta de celulose, verificou-se uma difusão mais rápida na Pedra de Ançã do que no Calcário Moleanos, valores médios de $45,1 \times 10^{-2}$ cm/min e $24,2 \times 10^{-2}$ cm/min foram registados respectivamente (Fig. 11 a e b). Tal facto poderá ser explicado pelo comportamento hídrico diferencial dos dois materiais, ou seja a Pedra de Ançã apresenta um coeficiente de absorção de água por capilaridade significativamente superior ao do Calcário Moleanos (Tabela 1).

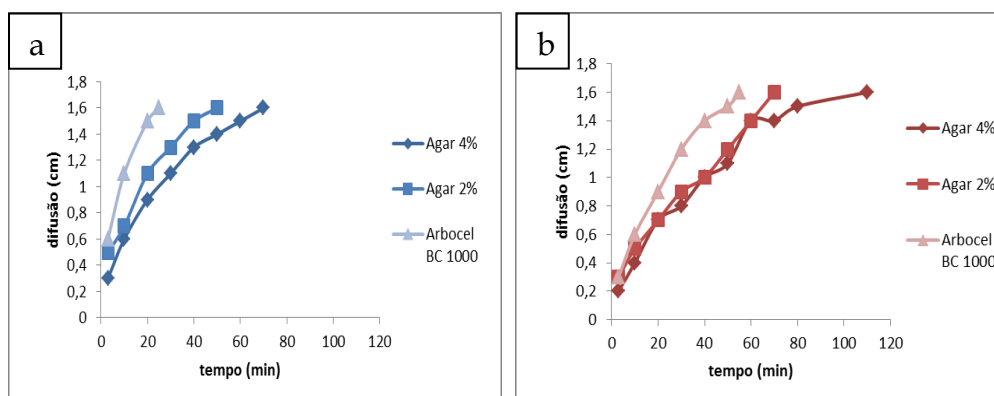


Figura 11 - Estudo da difusão da água através da observação da evolução da franja de absorção de água a) Provetes de Pedra de Ançã; b) Provetes de Calcário Moleanos

Durante o tempo de aplicação do gel agar, verificou-se que a adesão entre este e os provetes (ambos os litótipos) diminuiu devido à retracção na espessura do gel, principalmente na concentração 4 %, decorrente da difusão da água para o material pétreo (apesar de a evaporação ter sido minimizada). No caso da Pedra de Ançã, a retracção observada no gel foi mais intensa do que no Calcário Moleanos. Este facto está concordante com a taxa de difusão registada, o que por sua vez se relaciona com diferenças no meio poroso de ambos os materiais. A Pedra de Ançã ao apresentar valores de porosidade aberta e coeficiente de capilaridade mais elevados, permite uma maior transferência e movimentação da água no material poroso.

No final do tempo pré-estabelecido de contacto do gel agar com a superfície dos materiais pétreos verificou-se, devido à sua grande elasticidade, a sua fácil remoção permitindo retirá-lo como uma película inteira rígida. Nas zonas mais frágeis dos provetes, a remoção, do gel agar e da pasta de celulose, foi acompanhada do destacamento de algum material pétreo com maior severidade nos provetes que apresentavam formas de degradação mais relevantes (Fig.12 a, b). Em contexto de intervenção de conservação e restauro, os objectos seriam pré-consolidados nas zonas mais frágeis para minimizar esse destacamento no processo de des-salinização (Vergés-Belmin, 2003).

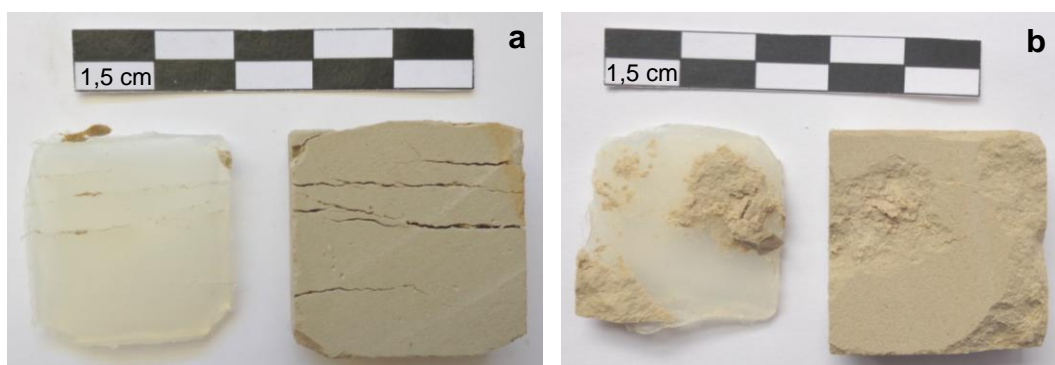


Figura 12 – Resultado após remoção do gel agar na Pedra de Ançã. Exemplo de um caso pouco severo (a) e de outro muito severo (b)

Após a remoção do gel agar e da pasta de celulose, verificou-se, ao toque, que os provetes de pedra, onde foi aplicada a pasta de celulose, se encontravam muito mais húmidos do que os provetes onde se aplicou o gel agar, principalmente, após 48 horas de contacto com as superfícies. Tal facto poderá estar relacionado com uma maior libertação de água por parte da pasta, comparativamente ao gel agar.

Nas amostras de Pedra de Ançã, após se ter retirado o gel agar (2 % e 4 %) e se ter dissolvido em água ultrapura, verificou-se que quanto maior o tempo de contacto maior a extração de sal (Tabela 2 e 3). O gel agar a 2 % mostrou-se mais eficiente na remoção de sal do que o gel a 4 %, quando o tempo de contacto foi de 24 e 48 horas, enquanto para 6 horas de tempo de contacto com o gel agar a 4 % extraiu mais sal que a 2 %. Sansonetti *et al.* (2012) reportam que a habilidade de extração dos sais é proporcional à concentração do gel o que não está de acordo com os resultados obtidos neste estudo. Neste caso verificou-se apenas essa tendência quando o tempo de aplicação foi de 24 e 48 horas. Os autores anteriormente

referidos aplicaram o gel agar até um máximo 3 horas enquanto, que neste caso, foi muito mais longo (até 48 horas). Verificou-se que o gel começou a ficar cada vez mais seco e a perder adesão à superfície pétreo, especialmente o gel a 4 %, diminuindo o contacto com a superfície e consequentemente a transferência de iões (Fig. 13), daí provavelmente não se verificar resultados idênticos aos de Sansonetti *et al.* (2012).



Figura 13 - Gel agar a 4% a destacar-se após 6 horas de contacto com a superfície de um provete de Pedra de Ançã

Em relação à pasta de celulose, Arbocel BC 1000, esta conseguiu extrair mais sal do que o gel a 2 % e a 4 % (Tabela 3). Verificou-se, também, que a extracção de sal foi proporcional ao tempo de aplicação da compressa (Tabela 3).

Em nenhuma das situações o valor de pH é prejudicial para a integridade da amostra, mantendo-se sempre entre soluções neutras a ligeiramente alcalinas. O pH das soluções salinas extraídas pelo gel agar a 4 % apresentaram valores 8,68, 8,02 e 7,66, para o gel a 2 % valores 8,08, 7,23 e 8,69 e a pasta de celulose valores 6,86, 8,04 e 6,9, para os tempos de contacto, respectivamente, de 6, 24 e 48 horas.

Tabela 2: Condutividade eléctrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$) medida no extracto solúvel do gel agar e da pasta de celulose aplicados na Pedra de Ançã

	6 horas	24 horas	48 horas
Gel agar 2%	185	688	1386
Gel agar 4%	204	546	989
Arbocel BC 1000	337	919	2280

Tabela 3: Concentração média de Cl^- (mg/L) determinada por cromatografia iónica no extracto solúvel do gel agar e da pasta de celulose aplicados na Pedra de Ançã

	6 horas	24 horas	48 horas
Gel agar 2%	44,04	171,31	434,42
Gel agar 4%	58,1	162,50	315,32
Arbocel BC 1000	98,16	285,25	734,69

No caso dos Calcário Moleanos, após as medições de condutividade eléctrica e quantificação de Cl^- presente após dessalinização com gel agar e com pasta de celulose, verificou-se, também, que quanto maior o tempo de contacto com a superfície pétreo maior a extracção de

sal (Tabela 4 e 5). Neste caso, o gel agar a 2 % revelou maior capacidade de extracção, comparativamente à alcançada com o gel agar a 4 % e a pasta de celulose. O gel agar a 4 % teve um comportamento semelhante ao da pasta de celulose, havendo uma diferença mais significativa da eficiência do gel, para remover o sal, para o período de contacto de 48 horas (Tabela 4 e 5).

Os valores do pH obtidos no gel agar 4 % foram 7,84, 6,96 e 7,02, no gel a 2 % 6,99, 7,01 e 7,08 e na pasta de celulose 9,11, 9,2 e 7,81, para os tempos de contacto, respectivamente, de 6, 24 e 48 horas.

Tabela 4: Condutividade eléctrica média ($\mu\text{S}/\text{cm}$) medida no extracto solúvel do gel agar e da pasta de celulose aplicados no Calcário Moleanos

	6 horas	24 horas	48 horas
Gel agar 2%	460	544	762
Gel agar 4%	381	480	644
Arbocel BC 1000	393	483	508

Tabela 5: Concentração média de Cl^- (mg/L) determinada por cromatografia iónica no extracto solúvel do gel agar e da pasta de celulose aplicados no Calcário Moleanos

	6 horas	24 horas	48 horas
Gel agar 2%	140,45	145,07	243,57
Gel agar 4%	116,02	154	187,81
Arbocel BC 1000	125,23	151,73	-

3.2.3. Caracterização das amostras pétreas

As amostras de Pedra de Ançã e de Calcário Moleanos foram observadas à luz UV após o tempo de aplicação do gel agar e da pasta de celulose (Fig.14). Após a remoção do gel agar a 2 % e a 4 % das amostras de Pedra de Ançã, observou-se que, sob luz UV, não eram visíveis quantidades superficiais relevantes de gel agar (Fig. 14 b). Os resíduos concentravam-se apenas em algumas arestas dos provetes ou em zonas mais irregulares (Fig. 14 b). No caso do Calcário Moleanos, observou-se maior quantidade de gel à superfície, nomeadamente, nas zonas dos fósseis, que apresentavam reentrâncias provocadas pela acção dos sais (Fig.14 d). Refira-se no entanto que os eventuais resíduos que permaneceram nas superfícies e após a evaporação da água, tenderam a separar-se espontaneamente do suporte pétreo, sendo facilmente removidos.

No caso da pasta de celulose, em ambos os materiais pétreos, são visíveis maiores quantidades de resíduos. Todavia os mesmos foram removidos com lavagem das superfícies ou quando da sua secagem (Fig. 14 c, f).

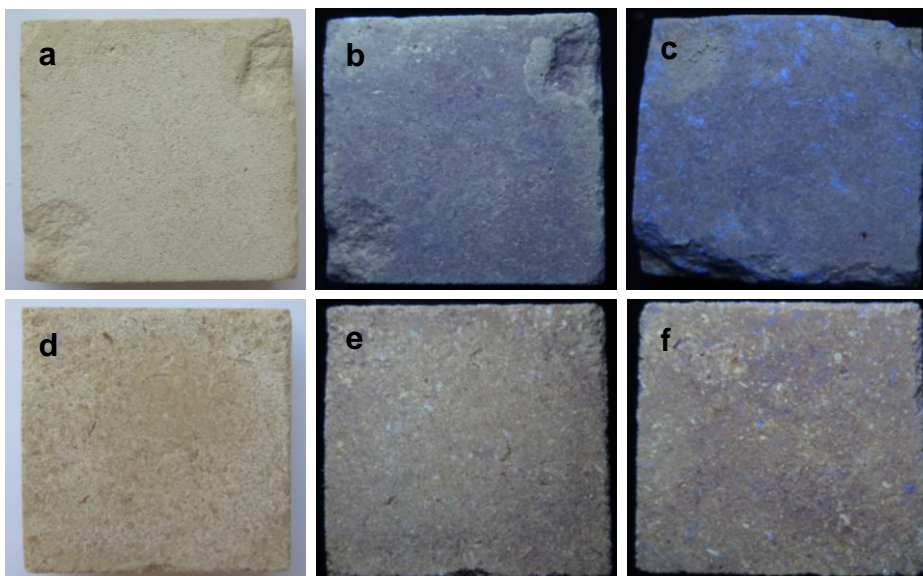


Figura 14 - a) Provete de Pedra Ançã após remoção do gel agar (luz visível); b) Provete de Pedra Ançã após remoção do gel agar (luz UV) c) Provete de Pedra Ançã após remoção da pasta de celulose (luz UV) d) Provete de Calcário Moleanos após remoção do gel agar (luz visível) e) Provete de Calcário Moleanos após remoção do gel agar (luz UV) f) Provete de Calcário Moleanos após remoção da pasta de celulose (luz UV)

As medições de cor (sistema CIELAB) permitiram analisar o efeito e a interação da dessalinização no material poroso, neste caso, pelo gel agar e pela pasta de celulose. Nas Figs. 15 e 16 apresenta-se a síntese da caracterização colométrica da superfície dos provetes de Pedra de Ançã e Calcário Moleanos, sãs, contaminadas por NaCl e dessalinizadas por gel agar a 2 % e a 4 % e por pasta de celulose, Arbocel BC 1000, durante 6, 24 e 48 horas. Refira-se que a variação de cor total foi determinada por comparação sempre relativamente à rocha sã.

Após contaminação salina de ambos materiais pétreos, as amostras apresentaram alterações nos parâmetros da luminosidade e croma (Fig. 15 e 16). As superfícies pétreas escurecem e tornaram-se mais amareladas.

Após o processo de dessalinização e para os provetes de Pedra de Ançã, observou-se, para ambas as concentrações de gel agar e para pasta de celulose, a mesma tendência das superfícies, ou seja, aumento da luminosidade e diminuição no croma para todos os tempos de contacto. Não se verificaram diferenças significativas entre métodos de dessalinização e tempos de contacto. Após dessalinização por gel agar (2 % e 4 %), os valores médios de luminosidade (L^*) entre 81,85 e 83,99 foram medidos enquanto as amostras sãs apresentaram, em média, valor de 85,4 (Fig. 15). No caso do croma (C^*), os valores médios variaram entre 6,5 e 13,07 e a rocha sã foi 7,43 (Fig.15 b). Em termos de luminosidade e valores de croma, o gel a 4 % e para um tempo de aplicação de 6 horas apresentou pior desempenho. Em relação à variação total de cor houve, comparativamente com a amostra sã, uma maior variação no caso do gel agar a 4 % e 6 horas de tempo de contacto ($\Delta E^*=3,30$) e gel agar a 2 % a 48 horas ($\Delta E^*=3,18$). Neste caso não foram variações de cor muito significativas. O gel agar 4 % a 24

horas ($\Delta E^*=2,05$) e o gel 2% a 6 horas ($\Delta E^*=1,94$) apresentaram a menor variação de cor (Fig. 15 c). No caso da aplicação da pasta de celulose e após a dessalinização, verificou-se, também, aumento da luminosidade e diminuição dos valores de croma das superfícies pétreas comparativamente aos valores medidos nas superfícies após contaminação com NaCl. Os valores finais de luminosidade ficaram próximos dos registados nas amostras sãs, 83,4-83,92 valores (vs 85,4 amostra sã) e os de croma 6,5-6,6 (vs 7,43 da amostra sã) (Fig. 15 a, b). A variação de cor alcançada não diferiu significativamente em relação a diferentes tempos de contacto (6, 24 e 48 horas) sendo que o ΔE foi, respectivamente, 1,91, 1,31 e 1,87. A aplicação da pasta de celulose juntamente com o gel agar a 2 % durante 6 horas, foram os que apresentaram, de forma geral, a menor variação média de cor (Fig.15 c).

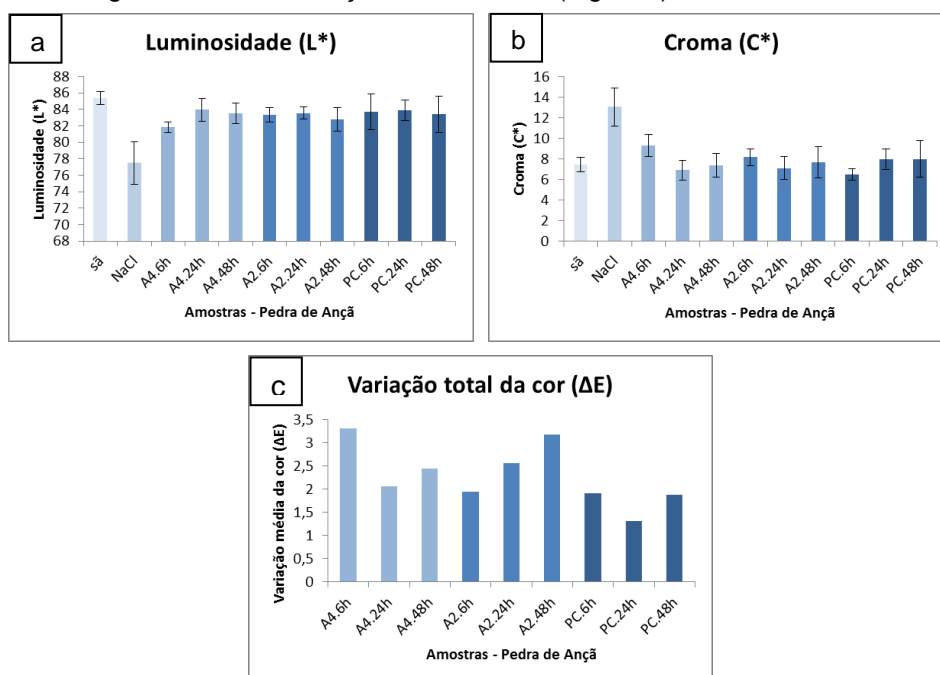


Figura 15 - Resultados da medição de cor dos provetes de Pedra de Ançã: a) Luminosidade (L*); b) croma (C*); c) variação total da cor (ΔE)

No caso das amostras do Calcário Moleanos, após aplicação dos materiais absorventes, o parâmetro da luminosidade (L*) não se alterou significativamente em relação às amostras contaminados com NaCl. Não foram registadas diferenças relevantes nas superfícies pétreas decorrentes da aplicação das duas concentrações de gel agar. Os valores médios L* apresentam-se entre 71,67 a 73,98 (vs 73,73 das amostras sãs) (Fig. 16 a). Observou-se, após aplicação do gel agar a 2% e a 4%, que os valores L* apresentaram uma ligeira tendência para diminuir com o aumento do seu tempo de aplicação mas não de forma significativa. Os valores de croma (C*) das superfícies pétreas aumentaram em todas as situações relacionadas com a aplicação do gel agar (nas duas concentrações testadas) em relação aos provetes sãs e aos provetes contaminados por sal. Os valores médios C* encontram-se entre 13,37-15,40 (vs 8,83 das amostras sãs) (Fig.16 b). Foi registada uma maior saturação da cor após a dessalinização por gel, possivelmente, influenciada pela presença de sais na matriz porosa e pelo teor de hu-

midade. O valor médio de Δa^* calculado após a aplicação do gel agar foi 1,88 e do Δb^* 5,06, ou seja, a cor das superfícies dos provetes tenderam para os tons vermelho e amarelo. A variação total da cor ΔE^* tende a aumentar com o tempo de contacto do gel a 2 % e a 4 % com a superfície pétrea, sendo que ΔE^* é maior que 5 em todas as situações do gel descritas na Fig. 16 c ($\Delta E > 5$ é uma variação perceptível ao olho humano) (Anexo IV). Em relação à aplicação da pasta de celulose nos provetes de Calcário Moleanos, verificou-se que os valores de luminosidade L^* aumentaram assim como os valores de croma C^* , às 6 horas e às 24 horas, com exceção das 48 horas que foi o contrário. Os valores de L^* foram, respectivamente, 76,08, 77,26 e 70,15, (vs 73,73 amostras sãs) (Fig.16 a). Os valores de C^* , foram 10,78, 9,20, 15,2, respectivamente a 6, 24 e 48 horas (vs 8,83 amostras sãs) (Fig. 16 b). No caso das 6 horas e 24 horas de tempo de aplicação, não houve grande alteração em relação à variação total da cor, sendo que ΔE^* apresentou os seguintes valores 2,76 e 3,59, respectivamente, enquanto às 48 horas apresentou variação mais significativa, $\Delta E^*=7,30$ (Fig.16 c). A variação de cor registada nas superfícies pétreas após aplicação da pasta de celulose apresentou a mesma tendência que aquando da utilização do gel agar (independentemente da concentração utilizada), ou seja, quanto maior o tempo de contacto dos agentes de dessalinização, maior a variação de cor registada. Os parâmetros de L^* , C^* e ΔE^* podem ser influenciados pelo teor de humidade presente nas amostras, assim como, o aparecimento de eflorescências após o processo de dessalinização, indicando, também, a presença de sais (Fig.14 d).

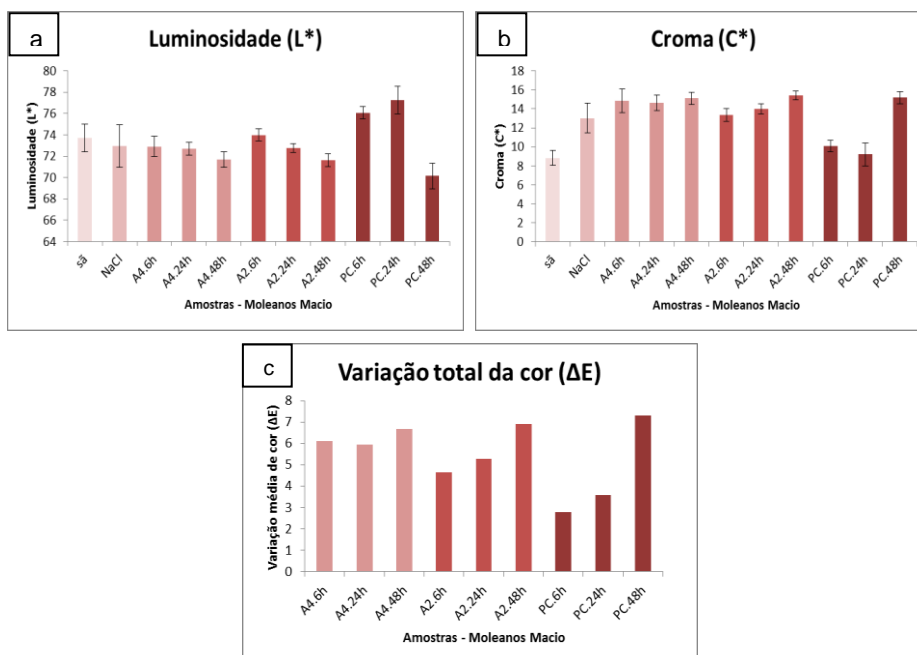


Figura 16 - Resultados da medição de cor dos provetes de Calcário Moleanos: a) luminosidade (L^*); b) croma (C^*) c) variação total da cor (ΔE)

A observação dos provetes de ambos os calcários após dessalinização (gel agar e pasta de celulose) no FESEM permitiu verificar que independentemente do agente de dessalinização utilizado e do tempo de aplicação, o NaCl continuou presente na estrutura porosa dos materiais

pétreos. No entanto, as morfologias registadas de cristalização do NaCl sofreram alterações relevantes (compare-se as Fig. 7 e Fig. 9 com as Fig. 17 e Fig. 18).

Nos provetes de Pedra de Ançã, após a aplicação do gel de agar (2 % e 4 %) e pasta de celulose, foram observadas essencialmente quatro morfologias de cristalização: cristais em forma acicular (Fig. 17 a), capa de revestimento sem hábito definido (Fig. 17 b), cristais em colunas (com tamanho médio 80 μm e espessura média de 10 μm) (Fig. 17 c), e em cristais largos e irregulares (Fig. 17 d). As mudanças morfológicas dos cristais de sal, após a dessalinização poderão estar relacionadas com o processo de secagem, na mufla, que as amostras foram submetidas, nos ciclos de contaminação por sal. Não se verificou grandes mudanças dos padrões de cristalização da halite decorrentes da utilização de diferentes concentrações do gel agar ou da utilização da pasta de celulose. De uma forma geral, verificou-se que as diferenças entre morfologias parecem estar mais relacionadas com o tempo de aplicação: (i) após 6 horas de aplicação observou-se algum revestimento amorfo (Fig. 17 b) e cristais em forma acicular de tamanho médio de 10 μm e espessura média de 3 μm ; (ii) após as 24 horas, os cristais apresentaram-se, principalmente, com forma acicular e com tamanho médio e espessura média, respectivamente, de 50 μm e de 3 μm (Fig. 17 a), e (iii) após as 48h em forma de revestimento amorfo de aspecto ceroso. A única exceção foi para a aplicação da pasta de celulose durante 24 horas, em que os cristais apresentaram-se como colunas mais largas e não tão bem definidas e com tamanho médio de 80 μm (Fig. 17 c), assim, como cristais largos com morfologias irregulares (Fig. 17 d).

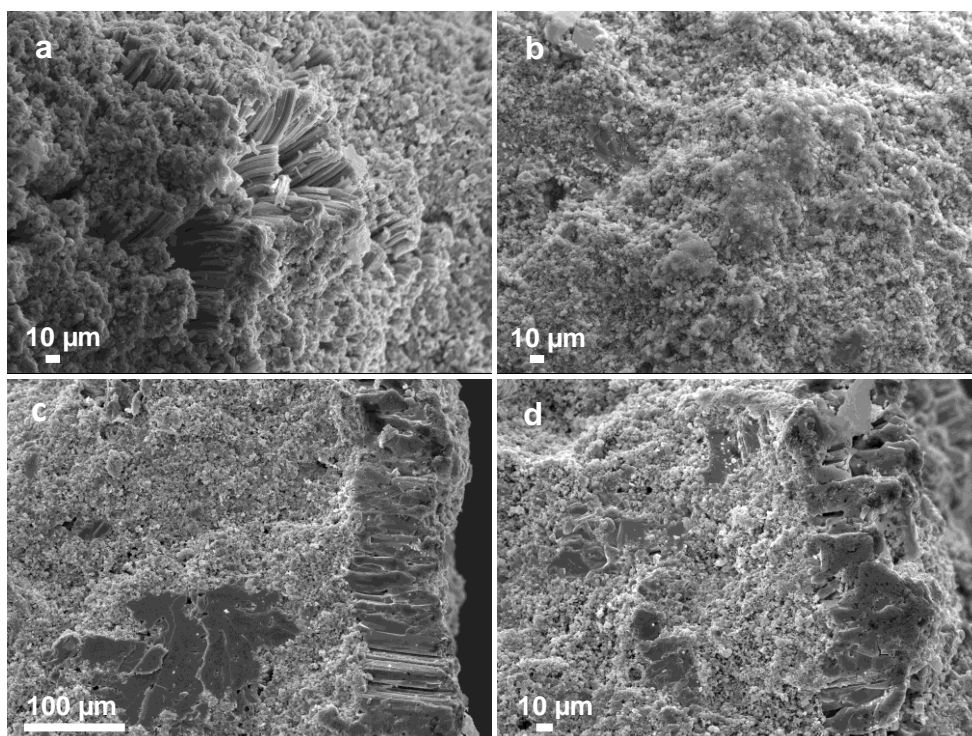


Figura 17 - Imagens FESEM dos provetes de Pedra de Ançã a) Cristais em forma acicular (ampliação 350x) b) Revestimento amorfo de aspecto ceroso (ampliação 400x) c) Colunas de tamanho médio de 80 μm (ampliação 250x) d) Cristais com formas irregulares (ampliação 400x)

Nas amostras de Calcário Moleanos, após aplicação do gel agar (2 % e 4 %) e da pasta de celulose, foram igualmente observadas diferentes morfologias de cristais de halite: (i) formando um revestimento amorfo e com algumas formas mais definidas; quadrangulares (Fig. 18 a), (ii) agregados prismáticos (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999) (Fig. 18 b), (iii) cristais largos irregulares (Fig. 18 c), e (iv) em forma acicular (Fig. 18 d). Neste caso, foram observadas algumas morfologias de cristais de sal distintas consoante a concentração de gel agar utilizado. De facto e após aplicação do gel agar a 4 % e para um tempo de aplicação de 6 horas, verificou-se a presença do revestimento amorfo a cobrir a superfície e a preencher os poros, assim como, em algumas zonas, o revestimento com formas mais definidas quadrangulares (Fig. 18 a). Após a aplicação do gel agar durante 24 horas, observou-se o aparecimento de agregados prismáticos que têm tendência a formar-se com humidade relativa baixa e quando se atinge uma alta taxa de supersaturação (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999) (Fig. 18 b). Observou-se, também, a presença de cristais largos de formas irregulares, mais próximo da superfície (Fig. 18 c) após o gel a 4% com tempo de contacto 24 e 48 horas. Em relação à aplicação do gel agar a 2 %, e para 6 horas e 24 horas de aplicação, formaram-se os mesmos cristais de formas irregulares (Fig. 18 c). Para um tempo de aplicação superior, isto é, 48 horas, formaram-se cristais de forma acicular de tamanho médio de 30 μm e espessura a variar entre 1 μm e 5 μm (Fig. 18 d). Nos provetes em que se aplicou a pasta de celulose e para os 3 tempos de aplicação testados observaram-se igualmente cristais de forma acicular, semelhantes aos registados após a aplicação durante 48 horas do gel agar a 2 %.

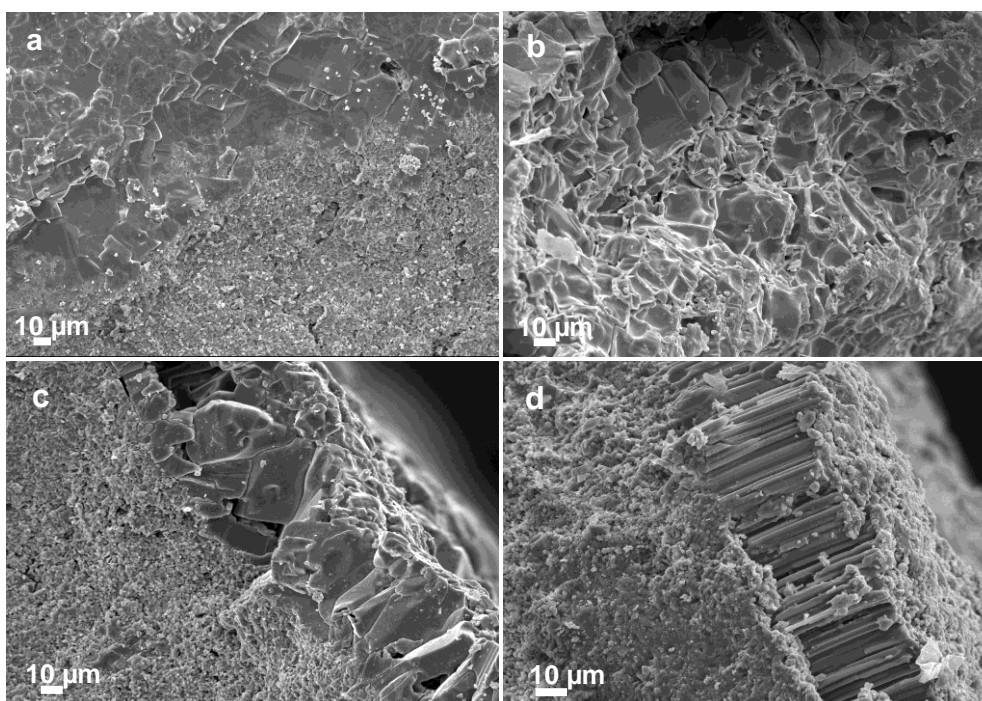


Figura 18 - Imagens FESEM dos provetes de Calcário Moleanos. a) Revestimento amorfo e de formas quadrangulares (ampliação 400x) b) agregados prismáticos (ampliação 500x) c) cristais de formas irregulares (ampliação 500x) d) cristais de forma acicular (ampliação 750x)

As diferenças dos hábitos dos cristais observadas poderão estar relacionadas as condições de crescimento, por exemplo a porosidade do substrato poroso e a taxa de fornecimento de solução, e a concentração da solução salina (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999).

Acresce que não foram observados, sinais significativos de interacção adversa, física ou química, do gel agar com as superfícies de ambos calcários dessalinizados.

Na Figura 19 apresenta-se para os provetes de Pedra de Ançã, a percentagem de redução de sal estimada para as diferentes profundidades consideradas, com base nos valores medidos de condutividade eléctrica na solução aquosa do pó resultante dos perfis de perfuração (antes e após dessalinização). As amostras de referência (contaminadas com sal e não dessalinizadas) de Pedra de Ançã, apresentaram valores de condutividade eléctrica de 848 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 810 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nas profundidades 0-0,5 cm e 0,5-1 cm, respectivamente. Estes valores permitem indicar que, inicialmente até aquelas profundidades se verifica uma distribuição aparentemente homogénea de sal nos provetes. Ao aplicar-se o gel agar e a pasta de celulose, observou-se que ambos os processos de dessalinização permitiram a redução da quantidade de sal até à profundidade de 1 cm (Fig. 19 a, b e c). Ambos os processos de dessalinização permitiram redução mais significativa do NaCl presente na matriz pétre a 0,5-1 cm de profundidade do que a 0-0,5 cm (Fig. 19 a, b e c). Excepção feita para a aplicação, durante 48 horas, da pasta de celulose, em que se verificou que a extracção de sal estimada a partir da condutividade eléctrica foi semelhantes para os dois intervalos de profundidade considerados (Fig. 19 c).

O facto de existir mais NaCl próximo da superfície poderá estar relacionada com (i) processo de difusão iónica, (ii) tempo de contacto do gel/pasta não ter possibilitado maior transferência de iões para a matriz do gel/pasta, (iii) possível saturação salina do gel/pasta, (iv) insuficiência da força de sucção na interface gel/pasta e substrato.

A utilização de gel agar com diferentes concentrações aparentou não promover diferenças significativas em termos de redução da concentração do sal no interior das amostras (Fig.19 a, b). No entanto o gel agar a 2 % apresentou uma maior redução às 6 e 24 horas que o gel agar 4 %, principalmente, a 0-0,5 cm de profundidade. A profundidade 0-0,5 cm apresentou às 6 e 24 horas, respectivamente, 41,5 % e 51,9 % enquanto o gel a 4 % apresentou, respectivamente, 26,0 % e 35,9 % (Fig.19 a e b). A pasta de celulose apresentou-se ligeiramente mais eficiente que o gel 4 %, nomeadamente às 6 e 24 horas. Nas 48 horas, a pasta apresentou um comportamento diferente, dado que foi o que mais reduziu o sal a 0-0,5 cm (59,1 %) comparativamente com a redução de 39,2 % do gel a 2 % e 34,4 % do gel a 4 %. No entanto a 0,5-1 cm, a concentração de sal diminui 48,2 % enquanto o gel a 2 % e 4 %, apresentaram, respectivamente, uma redução de 70,5 % e 72,3 %, (Fig.19 c). É preferível que os sais se encontrem mais perto da superfície.

Em suma, verificou-se que o gel agar permite reduzir o conteúdo iónico presente pelo menos à profundidade de 1 cm. Observou-se um enriquecimento de sais maior à superfície, le-

vando, assim, a menores taxas de extracção nos níveis de superfície. Consegue-se extracção com as diferentes concentrações de agar, sendo que a 2 % é mais eficiente a extrair.

As amostras de pó retiradas do Calcário Moleanos, antes da aplicação dos métodos, apresentaram de condutividade eléctrica de 579,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 616,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente, às profundidades 0-0,5 cm e 0,5-1 cm. São apenas apresentados os resultados referentes ao gel agar a 4 %, pelo facto de ter ocorrido uma avaria no equipamento o que não permitiu continuar o estudo. Durante o processo de dessalinização deste material pétreo o gel agar 4 % apresentou um comportamento diferente do gel a 4 %, aplicado nas amostras de Pedra de Ançã. O gel, com os diferentes tempos de contactos, extraiu o sal de forma mais homogénea nas diferentes profundidades (Fig.19 d). Não se verificou grandes diferenças nos tempos 24 e 48 horas de contacto. No entanto, verificou-se uma maior redução de sal quando o tempo de contacto foi de 6 horas, em que reduziu 71,1 % a 0-0,5 cm de profundidade e 74,6 % a 0,5-1 cm (Fig.19 d).

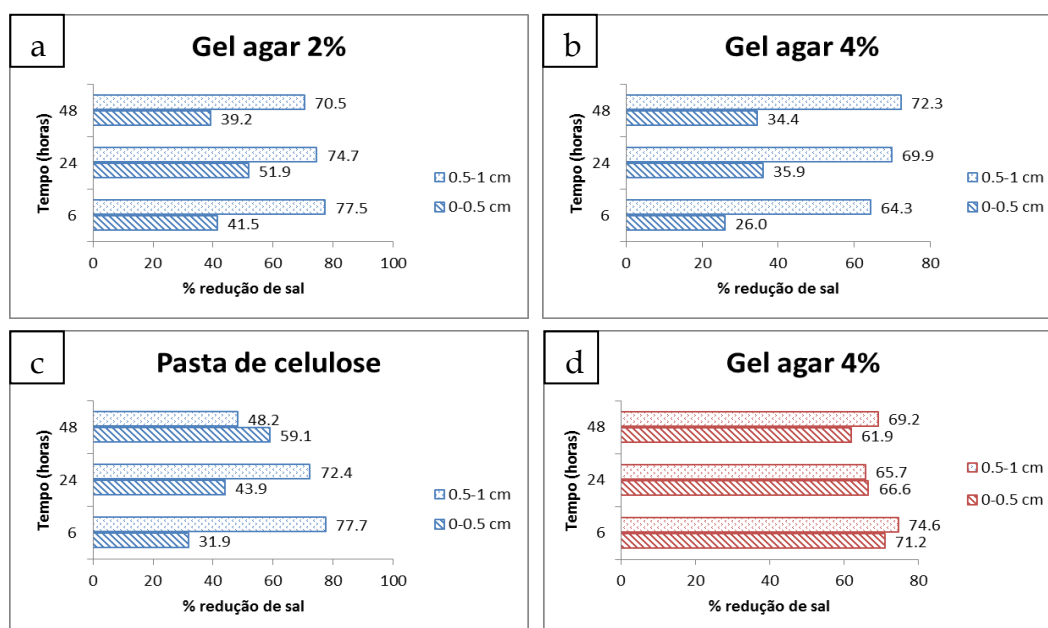


Figura 19 - Estimativa de redução em NaCl em profundidade, com base nos valores de condutividade eléctrica medidos no pó pétreo coligido dos perfis de perfuração a) gel agar 2 % aplicado na Pedra de Ançã b) gel agar 4 % aplicado na Pedra de Ançã c) pasta de celulose na Pedra de Ançã d) gel agar a 4 % aplicado no Calcário Moleanos

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1. Conclusões gerais

Com a presente dissertação, verificou-se que o gel agar permite reduzir o conteúdo de sal presente no interior de materiais pétreos calcários. O gel agar tem como vantagens de ser facilmente removido sem deixar resíduos significativos na superfície pétrea e de libertar água de forma controlada, evitando humidade excessivas nas amostras quando comparado com a pasta de celulose. Assim, o gel possibilita trabalhar com objectos que apresentem superfícies sensíveis à água, podendo conjugar com as concentrações do gel, ou seja, maior a concentração de gel menor quantidade de água libertada. Para além disso, o gel, também, possui a versatilidade do modo de aplicação nas superfícies, ou seja, tal como Sansonetti *et al.* (2012) reporta o gel também pode ser aplicado já em fase rígida, em vez de em estado semi-sólido. Outra vantagem que o gel apresenta é a sua transparência, possibilitando um maior controlo e monitorização das superfícies a dessalinizar, ao contrário da pasta de celulose.

Através da análise do gel e da pasta de celulose, nomeadamente por condutividade eléctrica e concentração de Cl^- por cromatografia iónica, verificou-se, em ambos calcários, que quanto maior o tempo de aplicação maior a taxa de extracção. Comparando as duas concentrações de gel, o gel a 2 % provou ser mais eficiente em termos de remoção de sal do que a 4 %. As diferenças na extracção de sal entre concentrações de gel podem estar relacionadas com (i) a quantidade de água libertada, (ii) maiores concentrações faz com que o gel se torne mais denso apresentando a tendência para se desprender da superfície, nomeadamente, na Pedra de Ançã, impedindo que haja transferência e troca de iões entre o substrato e o gel e, (iii) possivelmente, as diferenças na porosidade, sendo que o gel a 2 % apresenta poros maiores que a 4 %, poderão ter alguma influência. A pasta de celulose apresentou-se mais eficiente a extrair sal do que o gel, nos provetes de Pedra de Ançã. No entanto, há, de facto, uma diferença no comportamento de extracção por parte do gel agar e da pasta de celulose quando os materiais pétreos apresentam diferentes propriedades físicas e hídricas, neste caso, nos provetes de Calcário Moleano, o gel a 2 % foi o que se apresentou mais eficiente comparando com o gel a 4 % e a pasta de celulose.

Em termos de alterações de cor, após aplicação do gel agar e pasta de celulose, em ambos calcários, os provetes tendem a aproximar-se dos valores colorimétricos dos provetes sãos. No entanto, o Calcário Moleanos apresentou uma maior variação de cor (ΔE) entre os provetes dessalinizados e os sãos do que a Pedra de Ançã.

Através da observação do FESEM, não se verificou sinais de interacção adversa, física ou química, entre gel/pasta e os substratos pétreos. Apenas se observou alterações morfológicas e mineralógicas, nomeadamente, dos cristais de halite, mas que já seriam expectáveis.

Ao avaliar através dos perfis de perfuração, verificou-se que o gel reduz o conteúdo de sal até, pelo menos, 1 cm. Nos provetes de Pedra de Ançã, há um enriquecimento de sais aos níveis da superfície, havendo taxas maiores de extracção de sal à profundidade de 0,5 a 1 cm.

Relacionando os resultados obtidos nos perfis de perfuração com os apresentados da análise do gel por condutividade eléctrica e cromatografia iónica, nem sempre se verifica a relação mais tempo de contacto maior extracção de sal, mas é preciso ter em conta que os resultados da análise do gel avaliam extracção do total e não em profundidade. No entanto, em ambas análises, o gel a 2 %, de forma geral, é mais eficiente que o gel a 4 %. Apesar de ter-se realizado apenas análises do gel agar a 4 % aplicado nos provetes Calcário Moleanos, verifica-se que o tipo de substrato pétreo poderá influenciar as trocas iónicas entre o gel e a pedra porque, neste caso, ao contrário da Pedra de Ançã, a capacidade de extracção do gel foi mais homogénea nas diferentes profundidades (0-0,5 cm e 0,5 e 1 cm).

4.2. Perspectivas futuras de investigação

A continuidade do trabalho científico iniciado, sobre a capacidade de extracção de sal pela utilização do gel agar, poderá passar pela realização de ensaios e análises utilizando provetes de maiores dimensões por forma a facilitar a extrapolação para a situação real de intervenção em património cultural construído em pedra e com problemas de contaminação salina. Acresce a necessidade de aprofundar e explorar certos aspectos como: (i) o aumento do tempo de contacto com gel agar com as superfícies pétreas; (ii) aplicações sucessivas de gel agar em vez de aplicação única; (iii) a eficácia de dessalinização decorrente da presença de outros sais ou mistura de sais; (iv) utilização de outros substratos pétreos, nomeadamente outros calcários com diferentes propriedades petrofísicas e com larga utilização no património edificado; (v) aplicação do gel agar em superfícies policromas a dessalinizar. De referir igualmente a necessidade de estudos sobre o comportamento do gel agar em superfícies pétreas que foram sujeitas a consolidação prévia,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aires-Barros L.**, *As rochas dos monumentos portugueses – tipologias e patologias*, volume I, Instituto Português do Património Arquitectónico, Lisboa, pág. 77-78, 2001;
- Alfano G.**, Lustrato G., Bellil C., Zanardini E., Cappitellil F., Mello E., Sorlini C., Ranalli G., *The bioremoval of nitrate and sulfate alterations on artistic stonework: The case-study of Matera Cathedral after six years from the treatment*, International Biodeterioration & Biodegradation 65, 2011;
- Angelova L.V.**, Ormsby B., Richardson E., *Diffusion of water from a range of conservation treatment gels into paint films studied by unilateral NMR, Part I: Acrylic emulsion paint*, Microchemical Journal, Vol.124, pág. 311–320, 2016;
- Auras M.**, *Poultices and mortars for salt contaminated masonry and stone objects*, SWBSS, Copenhaga, 2008;
- Baglioni P.**, Berti D., Bonini M., Carretti E., Dei L., Fratini E., Giorgi R., *Micelle, micro-emulsions, and gels for the conservation of cultural heritage*, Advances in Colloid and Interface Science Vol. 205, pág. 361–371, 2014;
- Berzioli M.**, *An analytical and applicative approach to the cleaning of artworks*, Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche, Università degli studi di Parma, 2011;
- Borrelli E.**, *Salts, ICCROM ARC Laboratory Handbook*, Conservation of Architectural Heritage, Historic Structures and Materials, Vol. 3, 1998;
- Bromblet Ph.**, Vergès-Belmin V., Frazen C., Aze S, and Rolland O., *Toward an optimization of the specifications for water bath desalination of stone objects*, SWBSS, Cyprus, 2011;

Cappitelli F., Toniolo L., Sansonetti A., Gulotta D., Ranalli G., Zanardini E., Sorlini C., *Advantages of Using Microbial Technology over Traditional Chemical Technology in Removal of Black Crusts from Stone Surfaces of Historical Monuments*, Applied and Environmental Microbiology, 2007;

Carvalho C., *Estudo da influência do nevoeiro salino nas propriedades de calcários portugueses*, Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Geologia (FCT/UNL), 2015;

Casal Moura A., Carvalho C., Síntese das características dos mármore e dos calcários portugueses, in: Mármore e calcários ornamentais de Portugal, pág. 317, 2007;

Charola E., *Salts in the deterioration of porous materials: an overview*, JAIC 39, , pág.327-343, 2000;

Cremonesi P., *Rigid gels and Enzyme Cleaning*, Smithsonian contributions to museum conservation, nº3, pág. 179-183, 2012;

Dionísio M. A., *A Pedra de Ançã: Características minero-químicas e petrofísicas*, MsC, IST-UTL, 1997;

Doehne E., *Salt Weathering: A Selective Review*, Geological Society Special Publication Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies, Volume 205, pág.51-64, 2002;

Doehne E., Price C. A., *Stone Conservation, An overview of Current Research*, 2ª Ed Getty Publications, 2010;

Feijoo J., Ramón Nóvoa X., Rivas T., Mosquerac M. J., Taboada J., Montojo C., Carrera F., Granite desalination using electromigration. Influence of type of granite and saline contaminant, Journal of Cultural Heritage, Vol. 14, pág. 365–376, 2013;

Ferreira Pinto A., Delgado Rodrigues J., *Stone Consolidation: The role of treatment procedure*, Journal of Cultural Heritage. Vol 9, pág. 38-53, 2008;

Frazen C., Hoferick F., Laue S., Siedel H., *Water bath desalination of sandstone objects*, in: 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, Poland, volume II, pág.881-888, 2008;

Gioventù E., Lorenzi P., *Bio-removal of black Crust from marble surface: comparison with traditional methodologies and application on a sculpture from the Florence's English Cemetery*, Procedia Chemistry, Vol.8, pág 123-129, 2013;

Gomez-Heras M., Fort R., *Patterns of halite (NaCl) crystallisation in building stone conditioned by laboratory heating regimes*, Environmental Geology, Vol. 52, 2007;

Gullota D., Saviello D., Gherardi F., Toniolo L., Anzani M., Rabbolini A., Goidanich S., *Setup of a sustainable indoor cleaning methodology for the sculpted stone surfaces of the Duomo of Milan*, Heritage Science Journal, Vol.2, No 6, 2014

Heritage Ad., Heritage A., Funke F., Vergès-Belmin V., Bourgès A., *Current use of poultices in the conservation of monuments*, Desalination of Historic Buildings, Stone and Wall Paintings, Edited by Alison Heritage, Adrian Heritage e Fulvio Zezza, Archetype Publication Ltd, Londres, pág. 8-13, 2013

ICOMOS-ICS, Illustrated Glossary on Stone Deterioration patterns, Monuments and Sites XV, 2008;

Kröner S., Mañas Alcaide B., Mas-Barberà X., *Influence of substrate pore size distribution, poultice type, and application technique on the desalination of medium-porous stones*, Studies in Conservation, 2016;

Minder-Heng V., Berteaud A., Vergès-Belmin V., *Migration de l'eau dans les roches sous microondes en vue du dessalement des pierres de taille*, Studies in Conservation, Vol. 39, No 2, pág. 121-131, 1994;

Ottosen L. M., Christensen I. V., *Electrokinetic desalination of sandstones for NaCl removal—Test of different clay poultices at the electrodes*, Electrochimica Acta 86, pág.192-202, 2012;

Pel L., Sawdy A., Voronina V., *Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing*, Journal of Cultural Heritage, Vol. 11, pág. 59–67, 2010;

Perez Ema N., Alvarez de Buergo M., Bustamante R., *Integrated studies for the evaluation of conservation treatments on buildings materials from archaeological sites: Application to the case of Merida (Spain)*, International Journal of Conservation Science, Vol. 4, pág. 693-700, 2013;

Rodriguez-Navarro C., Doehne E., *Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization patterns* Earth Surface Processes and Landforms, Vol. 24, pág.191-209,1999;

Rörig-Dalgaard I., *Development of a poultice for electrochemical desalination of porous building materials: desalination effect and pH changes*, Materials and Structures 46, pág. 959–970, 2013;

Sansonetti A., Casati M., Striova J., Canevali C., Anzani M., Rabbolini A., *A cleaning method based on the use of agargels: new tests and perspectives*, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012;

Sawdy A., Heritage A., Pel L., *A review of salt transport in porous media, assessment methods and salt reduction treatments*, In Proc. from the International Conference Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures, Copenhagen, Technical University of Denmark, pág.1-27,2008;

Scott C., The use of agar as a solvent gel in objects conservation, AIC Objects Specialty Group Postprints, Vol. 19, pág. 71-83, 2012;

Skibsted G., Ottosen L. M., Jensen P. E., Paz-Garcia J. M., *Electrochemical desalination of bricks – Experimental and modeling*, Electrochimica Acta , 2015;

Stulik D., Miller D., Khanjian H., Khandekar N., Wolbers R., Carlson J., Petersen W. C., *Solvent gels for the cleaning of works of art: the residue question*, The Getty Conservation Institute, Edited by Valerie Dorge, 2004;

Vergès-Belmin V., *Desalination of Porous Building Materials: a Review*, in Mauersalze und Architekturoberflächen, Tagungsbeiträge 2002, H. Leitner, S. Laue and H. Siedel, Editors, p. 121-137, Hochschule für, Bildende Künste, Dresden, 2003;

Vergès-Belmin V., Siedel H., *Desalination of Masonries and Monumental Sculptures by Poulticing: A Review*, in: Restoration of Buildings and Monuments, Vol. 11, No 6, pág.391–408, 2005;

Vergès-Belmin V., Heritage A., Bourges A., *Powdered cellulose poultices in stone and wall painting conservation: Myths and realities*, , Desalination of Historic Buildings, Stone and Wall Paintings, Edited by Alison Heritage, Adrian Heritage e Fulvio Zezza, Archetype Publication Ltd, Londres pág. 62-73, 2013;

Webster A., May E., *Bioremediation of weathered-building stone surfaces*, Biotechnology Vol.24 No.6, 2006;

Wolbers R., Stavroudis C., *Aqueous methods for the cleaning of paintings*, in: Conservation of Easel Paintings, Routledge, Edited by Joyce Hill Stoner e Rebecca Rushfield, pág. 500-523, 2012.

REFERÊNCIAS NORMATIVAS

EN 1925: Métodos de ensaio para pedra natural - Determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade (2000);

EN 1936: Métodos de ensaio para pedra natural - Determinação da densidade real e da densidade aparente e das porosidades total e aberta, (2000);

EN 12370: Métodos de ensaio para pedra natural - Determinação da resistência à cristalização de sais, (2001);

ANEXOS

ANEXO I – Informação gel agar Oxoid®

Informação dada pela empresa Enzymatic sobre o Agar utilizado na presente tese:

LP0011, Agar Bacteriological (Agar No.1) | Oxoid - Product Detail

Agars

You are viewing the printer friendly version of this page. To return to the regular view [click here](#).

AGAR BACTERIOLOGICAL (AGAR NO.1)

Code: LP0011

A processed bacteriological agar of very high working gel strength (1.5% w/v) which has low Ca and Mg levels. It is compatible with all culture media and it enables broth and agar formulations of the same medium to have very similar metal values. This characteristic is especially valuable in antimicrobial MIC studies where differences in mineral/metal content can profoundly influence the results. It is also a highly satisfactory agar for antimicrobial diffusion studies (disc diffusion susceptibility tests) because its low mineral/metal content allows free diffusion of antimicrobial substances.

©2001 - 2015 Oxoid Limited, All rights reserved.

[Copyright](#), [Disclaimer and Privacy Policy](#) | [Conditions of Sale](#) | [About Us](#) | [Cookies](#)
Thermo Fisher Scientific Inc.

ANEXO II - Informação Arbocel® BC 1000

ARBOCEL® POWDERED CELLULOSE

Product Description

Arbocel Powdered Cellulose is composed of pure cellulose fibers, of hydrophilic nature, which is only partly swollen by water without dissolving and is insoluble in most solvents. **Arbocel Powdered Cellulose** is used as an inert filler for the preparation of cleaning mixtures and poultices to be applied to stone surfaces and frescoes, to which it gives supporting and absorptive properties.

Three different kinds of **Arbocel** are available, which differ according to their average fibre length.

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES:

Appearance: white fibres

Assay: 99.5%

pH: 6 ± 1

Average fibre thickness: 20 microns

ARBOCEL BC 1000

Specific gravity: 0.03 - 0.05 kg/l at 20°C

Average fibre length: 700 microns

PACK SIZE: 15 kg

ARBOCEL BC 200

Specific gravity: 0.06 - 0.08 kg/l at 20°C

Average fibre length: 300 microns

PACK SIZE: 20 kg

ARBOCEL BWW 40

Specific gravity: 0.11 - 0.15 kg/l at 20°C

Average fibre length: 200 microns

PACK SIZE: 17.5 kg

ANEXO III - Procedimentos normativos (Métodos de ensaio para pedra natural)

- **EN1925:** Determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade

Foi utilizado este procedimento normativo para calcular o coeficiente de absorção de água por capilaridade das pedras sãs (Pedra de Ançã e Calcário Moleanos). Após secagem à massa constante, pesar os provetes. De seguida, imerge-se a base dos provetes, num recipiente com água, até uma profundidade de 3 mm, para que seja possível observar a ascensão da água. Em intervalos de tempo, iniciando com mais curtos e depois, progressivamente, mais longos, retira-se sucessivamente cada provete, limpando a parte imergida e pesa-se de imediato, voltando a colocá-lo no recipiente. Os resultados são apresentados, sob a forma de um gráfico, a massa de água absorvida (gramas), dividida pela área da base (m^2) do provete em função da raiz quadrada do tempo (segundos).

- **EN1936:** Determinação da densidade real e da densidade aparente e das porosidades total e aberta

Este procedimento normativo, foi utilizado para calcular a porosidade aberta das amostras sãs da Pedra de Ançã e do Calcário Moleanos. Primeiramente, pesam-se os provetes, após secagem à massa constante. De seguida, colocam-se os provetes no exsiccador, onde o ar é removido dos poros, submetendo-os a vácuo. Passado 24 horas de vácuo, é introduzido água destilada gradualmente até as amostras ficarem completamente imersas durante, novamente, 24 horas, ficando com a pressão atmosférica normal restabelecida. No final, a massa saturada e massa hidroestática dos provetes são medidas.

- **EN12370:** Determinação da resistência à cristalização de sais

Foi feita uma adaptação deste procedimento normativo. Após a secagem até massa constante, os provetes foram, primeiramente, imersos na solução salina durante 2 horas, de seguida, foram secos em mufla a 105° C (Nabertherm, Program Controller S27) durante cerca de 16 horas, e, por fim, arrefecidos à temperatura ambiente e novamente imersos, repetindo o ciclo. Foram executados 10 ciclos nos provetes de Pedra de Ançã e 20 ciclos nos de Calcário Moleanos e controlou-se diariamente a diferença de massa dos provetes. No final do ensaio, os provetes foram secos na mufla e calculada a quantidade de sal introduzido por massa e por volume nos provetes. Os ciclos foram efectuados até não ser comprometida a integridade física das amostras (ruptura ou perdas materiais significativas) ou até não haver variação de massa significativa.

ANEXO IV - Resultados das medições de cor

• Pedra de Ançã

Tabela 6 – Valores médios das medições de cor dos parâmetros de luminosidade (L*), coordenadas a* (vermelho-verde) e b* (azul-amarelo), croma (C*) e variação total de cor (ΔE^*), nos provetes de Pedra de Ançã

Amostra	L*	a*	b*	C*	ΔE^*
Sã	85,39	1,33	7,53	7,43	-
NaCl	77,50	2,37	11,99	13,07	7,96
G.2%.6h	83,36	1,04	8,09	8,17	1,94
G.2%.24h	83,56	1,38	6,99	7,13	2,57
G.2%.48h	82,79	1,42	7,55	7,68	3,18
G.4%.6h	81,85	1,24	9,23	9,32	3,30
G.4%.24h	83,98	1,38	6,89	6,91	2,06
G.4%.48h	83,56	1,45	7,23	7,37	2,44
PC.6h	83,70	0,79	6,44	6,49	1,91
PC.24h	83,92	1,11	7,88	7,96	1,32
PC.48h	83,39	0,89	7,95	8,01	1,87

• Calcário Moleanos

Tabela 7 – Valores médios das medições de cor dos parâmetros de luminosidade (L*), coordenadas a* (vermelho-verde) e b* (azul-amarelo), croma (C*) e variação total de cor (ΔE^*), nos provetes de Calcário Moleanos

Amostra	L*	a*	b*	C*	ΔE
Sã	73,73	2,05	8,59	8,83	-
NaCl	72,98	3,50	12,55	13,03	4,28
G.2%.6h	73,98	3,63	12,86	13,37	4,65
G.2%.24h	72,78	3,79	13,47	13,99	5,27
G.2%.48h	71,64	4,13	14,84	15,40	6,91
G.4%.6h	72,90	3,98	14,28	14,83	6,09
G.4%.24h	72,70	3,87	14,12	14,63	5,93
G.4%.48h	71,67	4,14	14,53	15,10	6,67

PC.6h	76,08	3,08	9,59	10,08	2,76
PC.24h	77,26	2,65	8,81	9,19	3,59
PC.48h	70,15	3,40	14,81	15,19	7,29