



Inês Isabel Mateus da Silva Feliciano

Licenciada em História de Arte

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro,
Especialização em Cerâmica e Vidro

Orientadora: Prof. Doutora Maria Amélia Dionísio, Instituto Superior
Técnico, Universidade de Lisboa

Coorientadora: Prof. Doutora Maria Orquídia Teixeira Neves, Instituto
Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Coorientadora: Dra. Augusta Moniz Lima, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Prof. Doutor João Paulo Pereira Freitas Coroado

Vogal: Prof. Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Setembro 2016



Inês Isabel Mateus da Silva Feliciano

Licenciada em História de Arte

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro,
Especialização em Cerâmica e Vidro

Orientadora: Prof. Doutora Maria Amélia Dionísio, Instituto Superior
Técnico, Universidade de Lisboa

Coorientadora: Prof. Doutora Maria Orquídia Teixeira Neves, Instituto
Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Coorientadora: Dra. Augusta Moniz Lima, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Prof. Doutor João Paulo Pereira Freitas Coroado

Vogal: Prof. Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2016

“Copyright”

Inês Isabel Mateus da Silva Feliciano, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016

“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 objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor”.

Agradecimentos

Esta dissertação de mestrado é o resultado de muito esforço e empenho, não teria sido possível sem o apoio de diversas pessoas que contribuíram de diferentes formas mas decisivamente para a sua realização, a todas elas o meu agradecimento.

À professora Maria Amélia Dionísio, minha orientadora, pela dedicação ao longo de todo o trabalho, pela partilha de conhecimento, boa disposição e, sobretudo, pela disponibilidade constante na análise de resultados e na revisão do texto.

À professora Maria Orquídia Neves, minha coorientadora, pela disponibilidade, simpatia, conhecimento transmitido e, especialmente, pelo rigor e espírito crítico colocados no desenvolvimento e revisão de todo o trabalho.

À minha coorientadora, professora Augusta Moniz Lima, pela colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho.

Aos professores Manuel Francisco Costa Pereira e António Manuel Serrão Maurício, pela sua colaboração, gentileza e disponibilidade. Ao Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos do IST e CERENA pela total disponibilização de espaços, equipamentos e recursos.

À Empresa BIU Internacional, na pessoa do Sr. Eng. Erik Ulrix pela disponibilização do produto consolidante TEGOVAKON V.

A todos os colegas do curso de mestrado em Conservação e Restauro da FCT, pelo apoio, amizade e disponibilidade ao longo de todo este percurso académico. À minha colega Joana Martins pelo companheirismo, apoio e total parceria.

À minha família e amigos, que de inúmeras formas ajudou na realização deste trabalho. Agradeço, em especial, aos meus pais e à minha irmã, por serem um exemplo de determinação, pelo apoio e compreensão que sempre souberam dar.

Finalmente ao Pedro, pela paciência, apoio e longas horas de ensinamentos de Excel, mesmo do outro lado do globo.

Resumo

Os objetos arqueológicos de cerâmica apresentam frequentemente problemas de desintegração causados por contaminação com sais decorrente do enterramento ou más condições de armazenamento em contexto museológico.

Para a sua preservação a remoção dos sais é essencial. Contudo, neste estado de degradação é fundamental uma proteção prévia da cerâmica através da aplicação de um consolidante para que possa ser submetida ao tratamento de dessalinização.

Neste âmbito, foi realizado um estudo comparativo do comportamento de três consolidantes comerciais, um polímero acrílico (Paraloid B-72®), um silicato de etilo (Tegovakon® V) e uma dispersão coloidal de nano sílica (Nano Estel®), aplicados previamente ao processo de dessalinização por banho de imersão estático de cerâmicas contaminadas com NaCl.

Foram produzidos provetes, contaminados, envelhecidos termicamente, consolidados e posteriormente dessalinizados. Realizaram-se diariamente medições de condutividade elétrica, temperatura e foram recolhidas amostras da solução do banho para determinação quantitativa de cloretos através de cromatografia iónica.

A eficácia dos produtos consolidantes no incremento da resistência mecânica durante e após a dessalinização foi avaliada através de vários ensaios laboratoriais: determinação da velocidade de propagação de ondas-P, resistência à compressão pontual e coesão superficial. A presença de consolidante foi igualmente identificada através da medição da porosidade acessível à água e absorção de água por capilaridade. Alterações da estrutura porosa, presença de NaCl e produtos consolidantes foram determinadas através de análises de microscopia eletrónica de varrimento. Efetuou-se ainda a caracterização colorimétrica dos provetes.

A aplicação dos consolidantes em cerâmica contaminada intensifica a migração de sais solúveis para a superfície pela ação do solvente, resultando em diferentes formas de eflorescências e crostas salinas, que podem contribuir para a degradação da matéria cerâmica. Todos os consolidantes permitiram a eficaz extração de sal através do banho de imersão estático, contudo, após dessalinização, os melhores resultados na manutenção da resistência mecânica e restituição de valores cromáticos equivalentes à cerâmica são apresentados pelo Tegovakon® V.

Palavras-chave: Cerâmica arqueológica, NaCl, consolidação, dessalinização, eficácia de consolidantes.

Divulgação do Trabalho

Feliciano, I.; Lima, A.; Neves, O.; Dionísio, A., Influence of consolidation in desalination of archaeological ceramic, 5th INTERNATIONAL CONFERENCE YOUTH in CONSERVATION OF CULTURAL HERITAGE - YOCOCU 2016, Madrid, 21-23 de Setembro de 2016 (Comunicação oral).

Abstract

The archaeological ceramic objects often present decay problems caused by contamination with salts from burial or inappropriate storage conditions in museums.

To ensure its durability is essential to remove or at least reduce the amount of salt. However, in this degradation condition, protection is critical to ceramic by application of a consolidant agent in order to be subjected to desalination treatment.

In this context, a comparative study of the behaviour of three commercial consolidants was conducted, an acrylic polymer (Paraloid B-72®), a ethyl silicate (Tegovakon® V) and a colloidal dispersion of Nano-silica (Nano Estel®) previously applied the desalination process by static immersion bath of ceramic samples contaminated with NaCl.

Ceramic samples were produced, contaminated with NaCl, thermally aged, consolidated and then desalted. Daily measurements of electrical conductivity and temperature were performed and bath solution samples were collected for the quantitative determination of chlorides by ion chromatography.

The effectiveness of the consolidants in the increasing in mechanical strength after desalting was evaluated through several laboratory tests: determination of the velocity of P-wave, the resistance to compression and determination of surface cohesion. The presence of consolidant was also identified by the determination of open porosity to water and water absorption coefficient by capillarity. Changes of the porous structure, presence of NaCl and consolidants were determined by analysis by scanning electron microscopy. The colorimetric characterization of samples was also made.

The application of consolidants in contaminated ceramic enhances migration of soluble salts to the surface by the action of the solvent, resulting in different forms of efflorescence and salt crusts, which can contribute to ceramic degradation. All Consolidants allowed the effective extraction of salt through the static immersion bath, however, after desalination, best results in maintaining the mechanical strength and restitution of colour values equivalent to ceramics not contaminated were presented by Tegovakon® V.

Keywords: Archaeological ceramic, pre-consolidation, desalination, consolidant products efficiency.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
2. MATERIAIS, PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS ANALÍTICOS.....	4
2.1. Materiais	4
2.1.1. Pasta Cerâmica.....	4
2.1.2. Consolidantes	4
2.2. Procedimento experimental	6
2.2.1. Produção dos provetes em cerâmica.....	6
2.2.2. Contaminação com NaCl e envelhecimento acelerado	7
2.2.3. Consolidação	8
2.2.4. Dessalinização	8
2.3. Métodos analíticos	9
2.3.1. Porosidade Aberta.....	9
2.3.2. Absorção de água por Capilaridade.....	10
2.3.3. Velocidade de propagação de ondas longitudinais	10
2.3.4. Resistência à compressão pontual	10
2.3.5. Determinação da coesão superficial (<i>Scotch Tape Test</i>)	11
2.3.6. Condutividade elétrica, Temperatura e pH	11
2.3.7. Cromatografia Iônica.....	12
2.3.8. Observação macro e microscópica.....	12
2.3.9. Colorimetria	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
3.1. Contaminação dos provetes com NaCl e envelhecimento térmico	13
3.2. Consolidação	14
3.3. Dessalinização por banhos de imersão estáticos	16
3.4. Porosidade aberta e absorção de água por capilaridade	18
3.5. Velocidade de propagação de ondas longitudinais	20
3.6. Resistência à compressão pontual	21
3.7. Determinação da coesão superficial (<i>Scotch tape test</i>).....	23
3.8. Caracterização colorimétrica	24
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
5. BIBLIOGRAFIA	28
6. ANEXOS.....	31
Anexo I - Fichas técnicas dos produtos	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do procedimento e sequência experimental desenvolvido neste estudo.	6
Figura 2 – Processo de produção dos provetes: a) Corte da pasta cerâmica, b) Secagem dos provetes e c) Cozedura dos provetes.	6
Figura 3 – Proвете após cozedura.	7
Figura 4 – Processo de contaminação salina e envelhecimento térmico dos provetes	7
Figura 5 – Processo de consolidação: a) Remoção prévia de eflorescências salinas e b) Imersão dos provetes nas soluções dos consolidantes.	8
Figura 6 – Processo de dessalinização: a) Provetes imersos em reservatórios individuais e	9
Figura 7 – a) e b) Medição da velocidade de propagação de ondas longitudinais.	10
Figura 8 – Ensaio de resistência à compressão pontual: a) Proвете colocado no equipamento, b) Proвете após compressão realizada, c) Proвете antes do ensaio e d) Proвете após o ensaio.	11
Figura 9 – Determinação da coesão superficial: a) Material e equipamento utilizado, b) Colocação da fita adesiva na superfície do proвете e alisamento com borracha e c) Remoção da fita adesiva.	11
Figura 10 – Exemplos de degradação causada pela presença de NaCl de acordo com a nomenclatura proposta.	13
Figura 11 – A matriz cerâmica antes e após contaminação salina: a) cerâmica sã, b) Eflorescência salina, c) Cripto-eflorescências, d) e e) cristais cúbicos de NaCl revestindo a matriz cerâmica, f) Espectro EDS do ponto de análise 1 evidenciando a presença de NaCl.	14
Figura 12 – Exemplos de eflorescências formadas após a consolidação dos provetes com Paraloid B-72.	14
Figura 13 – Exemplos de eflorescências formadas após a consolidação dos provetes com Tegovakon V.	15
Figura 14 – Exemplos de eflorescências formadas após a consolidação dos provetes com Nano Estel.	15
Figura 15 – Morfologia dos sais cristalizados no interior da matriz cerâmica contaminada com NaCl e consolidada e forma de deposição/revestimento dos produtos consolidantes. Espectros de EDS comprovando a presença de NaCl e consolidante na matriz cerâmica.	16
Figura 16 – Variação da condutividade elétrica dos banhos de extração de sais dos provetes consolidados com Paraloid B-72, Tegovakon V e Nano Estel.	17
Figura 17 – Variação média da concentração de cloretos (mg/L) quantificados ao longo do processo de dessalinização por banho estático (até ao 4º banho) para os diferentes consolidantes.	17
Figura 18 – Matriz cerâmica após contaminação com NaCl, consolidação e posterior dessalinização.	18
Figura 19 – Valores médios de porosidade aberta dos provetes cerâmicos ao longo dos ensaios efetuados.	19
Figura 20 – Valores médios do coeficiente de absorção de água por capilaridade dos provetes cerâmicos ao longo dos ensaios efetuados.	19
Figura 21 – Valores médios comparativos de velocidade de propagação ultrassónica, face à matéria cerâmica sã.	21
Figura 22 – Valores de Velocidade de propagação de ondas longitudinais.	21
Figura 23 – Valores de resistência à compressão comparativamente à cerâmica sã.	22
Figura 24 – Valores de resistência à compressão pontual.	23
Figura 25 – Valores de variação da massa removida comparativamente à cerâmica sã.	23
Figura 26 – Valores de massa removida.	24
Figura 27 – Diferença entre proвете sã (esquerda) e contaminado com NaCl (direita).	25
Figura 28 - Proвете de cerâmica sã e provetes sãos consolidados com Nano Estel, Paraloid B-72 e Tegovakon V (da esquerda para a direita).	25
Figura 29 – Proвете de cerâmica sã e provetes contaminados, consolidados com Nano Estel, Paraloid B-72 e Tegovakon V e posteriormente dessalinizados.	25
Figura 30 – Variação média de cor nos provetes.	26

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – Resultados relativos ao ensaio de contaminação salina.....	13
TABELA 2 – Comportamento de sais solúveis na superfície dos provetes após processo de cura dos consolidantes.....	16
TABELA 3 - Comparação do desempenho do Paraloid B-72 e Tegovakon V nos ensaios efectuados.....	27

ABREVIATURAS E SIGLAS

p/V – peso/volume

SA – Proвете São (referência)

SA+PB – Proвете são consolidado com Paraloid B-72 a 10% em acetona

SA+TG – Proвете são consolidado com Tegovakon V

SA+NS – Proвете são consolidado com Nano Estel

NaCl – Proвете contaminado com NaCl

NaCl+Dess – Proвете contaminado com NaCl e dessalinizado

NaCl+PB – Proвете contaminado com NaCl e consolidado com Paraloid B-72 a 10% em acetona

NaCl+TG – Proвете contaminado com NaCl e consolidado com Tegovakon V

NaCl+NS – Proвете contaminado com NaCl e consolidado com Nano Estel

NaCl+PB+Dess – Proвете contaminado com NaCl, consolidado com Paraloid B-72 a 10% em acetona e Dessalinizado

NaCl+TG+Dess – Proвете contaminado com NaCl, consolidado com Tegovakon V e Dessalinizado

NaCl+NS+Dess – Proвете contaminado com NaCl, consolidado com Nano Estel e Dessalinizado

1. INTRODUÇÃO

Os objetos cerâmicos arqueológicos são de extrema importância para o conhecimento histórico e antropológico da Sociedade. Tais objetos têm permitido ao longo dos tempos conhecer a evolução da história e da humanidade. A cerâmica foi a primeira matéria que o Homem transformou e alterando as suas propriedades conseguiu criar algo indispensável não apenas para colmatar necessidades de uso quotidiano, como também criar toda uma possibilidade para expressões artísticas. Através do seu estudo são conhecidos hábitos, modos de vida, ritos funerários e religiosos, sistemas culinários, modas, estilos artísticos, formas de comércio, enfim, uma enormidade de informação essencial para o conhecimento da humanidade [1].

A presença de sais solúveis em objetos cerâmicos arqueológicos é uma das principais causas dos danos de maior severidade que estes frequentemente apresentam [1] [2]. A presença de sais pode estar diretamente relacionada com as condições de enterramento ou com o armazenamento dos objetos em condições inapropriadas. A remoção dos sais solúveis é a forma mais eficiente de travar a deterioração em progresso pois, mesmo com um controle termohigrométrico ambiental, a degradação perante a presença de sais ocorre inevitavelmente [3]. A manutenção de uma humidade relativa abaixo dos valores de equilíbrio de um determinado sal ou mistura de sais e flutuações reduzidas não impedem o surgimento de danos nos materiais porosos [4]. O controlo ambiental pode garantir maior durabilidade dos objetos e atuar como medida de conservação preventiva, mas não diminui a necessidade de um tratamento mais eficiente que remova os sais solúveis presentes na cerâmica.

Os sais solúveis exercem, nos materiais cerâmicos forças destrutivas através da sua cristalização, o que danifica estruturalmente e esteticamente os objetos, impedindo a sua leitura e fruição. A cristalização é uma operação de separação onde partindo de uma mistura líquida se obtêm cristais de um dos componentes da mistura. Na cristalização criam-se as condições termodinâmicas que levam as moléculas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais. A cristalização interna de sais tem como consequência a rotura do corpo cerâmico, o que se manifesta sob a forma de fraturas e perdas de material. As eflorescências que se manifestam ao nível superficial podem ser de tal forma densas que impedem a leitura de um objeto. A temperatura de cozedura das peças cerâmicas também influencia a sua resistência aos sais, peças com menor temperatura de cozedura, são mais porosas e logo mais frágeis.

Os danos causados pelos sais solúveis acontecem em grande parte devido à sua acumulação na superfície do objeto ou transição entre as camadas da pasta cerâmica, resultante do processo de transferência de humidade. A humidade pode ser encarada como o principal catalisador para os danos provocados pela presença de sais, pois sem a sua intervenção ao nível de movimentação dos sais na matéria, estes não causariam danos tão agressivos [5]. Este movimento condicionado pela humidade, determina onde ocorre a cristalização dos sais, se na matriz porosa, as subflorescências, ou na superfície, as eflorescências, que são geralmente menos agressivas. A distribuição e localização dos sais cristalizados vai depender da relação entre três aspetos: a taxa de redução de humidade decorrente da evaporação, a taxa da aquisição de humidade através do fluxo capilar e a taxa de difusão de iões devido ao gradiente de concentração estabelecido na solução salina [4] [5] [6].

Durante a secagem de um material saturado com uma solução salina, a humidade em estado líquido é transportada para a superfície onde se liberta da matéria através da evaporação. Em geral, a secagem de uma matéria porosa homogénea, uniformemente saturada, processa-se em duas etapas: inicialmente um período de secagem uniforme, seguido por um retrocesso ao nível da secagem superficial e numa segunda etapa o padrão de migração de solução líquida é afetado pela estrutura porosa do material, devido às diferentes forças capilares exercidas pelos poros de diferentes tamanhos [6].

O NaCl é um sal muito solúvel que tem tendência a formar menos eflorescências [7]. Para determinada concentração e temperatura, a cristalização de NaCl pode exercer uma pressão muito elevada, superior a 200 MPa, que excede a resistência mecânica da maioria das matérias cerâmicas [8]. De acordo com

a bibliografia, a quantidade de sal introduzido em cada provete é diretamente proporcional ao tipo de cerâmica, mais especificamente à sua porosidade, assim como à solubilidade do sal contaminante, que no caso do NaCl é elevada (359,9 mg/L a 25 °C) [9]. As cerâmicas mais porosas e permeáveis têm uma maior probabilidade de apresentar cristalização na superfície, dada a evaporação neste sentido.

Sendo o NaCl um dos sais mais estudados e frequentemente presente no contexto que se pretende replicar, ou seja, contexto arqueológico, foi por isso considerado a escolha mais adequada para o desenvolvimento deste trabalho e introduzido artificialmente nos provetes.

A degradação causada por sais solúveis encontrada em objetos reais está sujeita às condições ambientais, logo o sucesso da contaminação artificial com NaCl, com o objetivo de replicar essa degradação, é um processo complicado e nem sempre plenamente atingido. A discrepância entre os resultados de laboratório e os que realmente sucedem *in situ*, centra-se essencialmente nessas diferenças de condições. Em laboratório o processo é mais agressivo, aumentando a pressão de cristalização, mas na realidade quer a temperatura quer a humidade relativa têm alterações mais frequentes, podendo dar origem a vários ciclos de cristalização/dissolução do sal em períodos muito curtos de tempo [10]. A tendência que o NaCl tem demonstrado em cristalizar na cerâmica, leva a que os danos obtidos aquando da contaminação em laboratório sejam ligeiramente diferentes dos que sucedem em contexto real [9].

No panorama referido anteriormente, i.e. cerâmica em avançado estado de degradação por contaminação salina e perante a urgência de aplicação de um tratamento eficaz de dessalinização, pelo elevado risco de perda do objeto, é frequente a opção por banho de imersão em água desionizada. O banho de imersão tem-se revelado o sistema com melhores resultados em termos de extração de sais solúveis [11]. A extração de sal através de um banho de imersão é conseguida através o estabelecimento de gradientes de concentração entre a peça a dessalinizar e a água, estabelecendo-se um processo de difusão osmótica que tende a equilibrar as concentrações entre ambos os meios mediante a mobilização de sais, desde as zonas de maior força iónica (entendida esta como o produto da concentração dos iões presentes e a carga de cada ião) para as zonas de menor força iónica. O processo de extração termina quando as forças iónicas entre ambos os meios se igualam. Em função do tempo de renovação do agente aquoso empregue na dessalinização pode-se distinguir: 1) os banhos de imersão estáticos, nos quais o agente aquoso é mudado periodicamente, através de verificação prévia da quantidade de sais dissolvidos, e 2) os banhos de imersão dinâmicos, caracterizados por uma renovação contínua da solução dessalinizadora, mediante um fluxo contínuo de solução aquosa. A eficácia do processo de imersão depende de vários fatores como a temperatura do banho, o volume de solução de dessalinização, o movimento e/ou fluxo do banho e das características intrínsecas do objeto a dessalinizar.

No sistema mais aplicado em contexto museológico e de escavação, o banho estático, a peça cerâmica é imersa num banho de água desionizada (havendo essa possibilidade no local), por períodos de 24 horas, após as quais a água é substituída, até atingir um ponto de equilíbrio no qual não existem alterações dos valores da condutividade da solução do banho ou quando os valores de condutividade elétrica são inferiores a $150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. São realizadas medições de condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e temperatura à solução do banho antes da sua substituição de forma a controlar a taxa da extração dos sais [12]. Seguidamente as peças são retiradas do banho e secas à temperatura ambiente, controlando regularmente a variação de massa.

Existem estudos [11], que defendem que um banho continuado sem substituição da água do banho, poderá ser mais eficaz na remoção dos sais, no entanto há que ter em atenção a possibilidade de contaminação biológica, sobretudo em objetos provenientes de escavação arqueológica, frequentemente com sedimentos orgânicos alojados na superfície, sendo por isso mais adequado substituir a solução do banho diariamente [12].

A eficácia de um processo de dessalinização passa também por um consumo de água adaptado às condições e possibilidades do projeto, pois existem custos inerentes que devem ser controlados pelas instituições [11] [12]. Sendo o tratamento por banho de imersão um método fundamental para a eficácia da remoção dos sais solúveis, deve ser tida em conta a minimização dos possíveis danos causados nos objetos cerâmicos, o que se consegue com uma menor duração desse banho. Encontra-se

estudado e comprovado que a maior taxa de extração de sais (80% a 90%) é realizada nos primeiros 4 a 5 dias de imersão [11] e que o banho prolongado não acrescenta maior eficácia ao processo [12].

Existem ainda outras soluções para a extração de sal que são colocadas em prática em intervenções em cerâmica arqueológica, como a aplicação de compressas (sobretudo no caso de peças de grande dimensão que dificilmente se podem imergir num banho ou superfícies verticais), a introdução de um circuito elétrico no banho, ou mesmo a associação de banho de imersão e aplicação de compressas [5]. O mecanismo de dessalinização por compressas é um mecanismo de natureza física e tem como princípio o transporte dos sais solúveis presentes nos materiais porosos através da água introduzida pela compressa. Os íões dos sais solúveis dissolvidos pela água são posteriormente absorvidos pela compressa, onde permanecem armazenados até à sua remoção, contudo este método apresenta menor eficácia na extração dos sais e é extremamente moroso [5]. Alguns métodos de dessalinização são mais apropriados para cada tipo de sal, conforme a sua solubilidade [13].

É habitual num contexto de contaminação por sais solúveis que a matéria cerâmica se encontre num estado de elevada degradação e demasiado frágil para ser sujeita a este tratamento de remoção de sais por banho. Nos objetos com evidentes problemas de coesão e que não apresentam condições para resistir a um processo de dessalinização por imersão a aplicação prévia de um consolidante é determinante [5] [14].

Por consolidação entende-se a aplicação de um material que ao penetrar em profundidade, melhora a coesão do material desintegrado, as suas características mecânicas e a aderência entre camadas (caso existam) [15]. O material a ser usado durante o processo de consolidação deve respeitar as características físicas e mecânicas do material original, deve ter boa capacidade de penetração, não deve alterar a porosidade do material original, deve ter boa capacidade de transferência de humidade, ter compatibilidade química com o material cerâmico e não deve mudar o aspeto estético do material cerâmico. A técnica de aplicação é também muito importante e dela depende o nível de penetração na matéria, um consolidante pode ser introduzido através de pincelagem, imersão parcial ou total e vácuo.

A ação dos consolidantes na matéria está sobretudo relacionada com o volume e distribuição dos poros na matriz cerâmica. A aplicação de consolidante reduz o diâmetro e volume dos poros, levando por sua vez à redução da proporção de passagem de água e conseqüentemente à proporção da extração de sal [8].

Para o desenvolvimento deste estudo, definiu-se o contexto mais frequente e problemático como cenário, ou seja, cerâmicas vermelhas com elevada porosidade (habitualmente a cerâmica utilitária encontrada em maior número em contexto de escavação) e em avançado estado de degradação causado pela cristalização de sais solúveis, em que para além do aparecimento de eflorescências salinas, se desenvolvem outras formas de degradação que comprometem a própria integridade física dos objetos, como é o caso da desagregação superficial, fissuração e surgimento de fracturas.

Na área da conservação de materiais cerâmicos, vários são os estudos que se focam essencialmente na avaliação da eficácia do processo de dessalinização estudando diferentes variantes de banho [11] [16] [17]; o papel de diferentes consolidantes na eficácia deste processo [14] [18]; a relação entre as características da pasta cerâmica, o tipo de sal e a eficácia da dessalinização [8] [14] e também o estabelecimento de um valor limite de condutividade elétrica do banho para determinar a sua interrupção, garantindo a conservação dos objetos [17] [19]. Contudo, até à data, tanto quanto foi possível verificar pela pesquisa bibliográfica efetuada, não foi levado a cabo nenhum estudo sobre o desempenho dos consolidantes previamente aplicados à dessalinização, no que respeita às características e coesão da cerâmica durante e após o tratamento de dessalinização dos objetos.

O presente trabalho procura assim comparar o comportamento de 3 consolidantes comerciais: um polímero acrílico, (*Paraloid B-72*®), um silicato de etilo (Tegovakon V®) e uma dispersão aquosa de sílica coloidal nanoestruturada (Nano Estel®), relativamente à sua eficácia no que se refere à coesão e resistência mecânica da pasta cerâmica degradada por sais e previamente consolidada, durante e após o processo de dessalinização. O trabalho desenvolvido partiu de um estudo comparativo prévio sobre a consolidação de cerâmica arqueológica, realizado no âmbito de uma tese de mestrado [20].

2. MATERIAIS, PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS ANALÍTICOS

2.1. Materiais

2.1.1. Pasta Cerâmica

Os provetes cerâmicos foram produzidas em pasta vermelha tradicional (Ref. PF*E) da marca *Ceramica Collet S.A.* (cf. Ficha técnica em no Anexo I).

A opção por este tipo de pasta cerâmica deveu-se a dois fatores: 1) por ser semelhante na composição e temperatura de cozedura à maioria das cerâmicas arqueológicas da zona mediterrânea que se pretende replicar, e 2) pelo facto de este material se encontrar já caracterizado mineralogicamente e estudado o seu comportamento em relação a dois dos consolidantes abordados neste trabalho, informação desenvolvida no âmbito de uma tese de mestrado da FCT/NOVA conforme mencionado anteriormente [20].

A pasta cerâmica utilizada neste estudo é constituída por uma mistura de minerais na qual dominam os argilosos, sob a forma de alumino-silicatos hidratados, em que estão presentes catiões como Al, Fe, Mg, K e minerais não argilosos como quartzo, feldspato, mica, calcite, hematite, entre outros. A pasta cerâmica crua é na sua maioria constituída por ilite ($2K_2O \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 24SiO_2 \cdot 12H_2O$). Na cerâmica após cozedura destaca-se a presença de hematite (Fe_2O_3), associada a quartzo (SiO_2), clinoclóro ($(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$) anortite ($CaAl_2Si_2O_8$) e rútilo (TiO_2). O corpo cerâmico desta pasta no estado natural (são) apresenta maioritariamente poros com uma dimensão média compreendida entre 0,1 μm e 1 μm , que representa aproximadamente 98% do volume total poroso [20].

2.1.2. Consolidantes

Um consolidante adequado a um processo de dessalinização deve cumprir os seguintes requisitos: hidrofobia; propriedades coesivas; adesão ao substrato; baixa viscosidade; baixa tensão superficial; retração mínima; estabilidade química; solubilidade em solventes de baixa volatilidade para uma boa penetração na matriz cerâmica [14] [15].

Uma consolidação eficiente depende da existência de poros desobstruídos e de uma capilaridade do corpo cerâmico que permita a penetração do consolidante [14]. Teoricamente a presença de consolidante reduz o volume dos poros e conseqüentemente o ritmo de passagem de água, logo o ritmo do processo de dessalinização [21], mas na verdade verifica-se que esse aspeto não é impedimento para uma extração de sais eficiente.

Nas situações que este estudo pretende analisar, não se coloca a questão da reversibilidade dos consolidantes, pois o estado de degradação é de tal forma elevado que a impregnação com consolidante é relativizada perante a possibilidade de perda total do objeto.

Foram escolhidos para este estudo 3 produtos comerciais: 1) Paraloid B-72, um polímero acrílico, pelo facto de este ser o consolidante frequentemente aplicado em Conservação pela sua estabilidade ao longo do tempo, sobretudo de cerâmica em contexto de laboratório de museu; 2) Tegovakon V, um silicato de etilo que tem sido maioritariamente utilizado no património edificado em pedra, mas pelos excelentes resultados em termos de desempenho no contexto de contaminação salina tem vindo a ser introduzido na conservação de cerâmica e 3) Nano Estel, uma dispersão aquosa de sílica coloidal nanoestruturada, cujo modo de atuação foi considerado potencialmente adequado ao substrato cerâmico e pelos resultados apresentados em estudos recentes sobre o seu comportamento consolidante [22].

- **Polímero acrílico, Paraloid B-72® (Rohm and Haas)**

O Paraloid B-72® é um co-polímero acrílico composto por etilmetacrilato (70%) e metilacrilato (30%), de estrutura linear constituída por pequenos monómeros que se ligam entre si para formar cadeias longas que não interagem quando totalmente polimerizadas [23].

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

O Paraloid B-72 é o consolidante mais utilizado em conservação de cerâmica arqueológica em contexto de museu, pela sua estabilidade a longo prazo. A resina acrílica deposita-se na superfície das paredes dos poros após evaporação do solvente permitindo a passagem da água [21] (cf. Ficha técnica no Anexo I).

O solvente utilizado foi acetona (grau de pureza 99,7 %, Labor Spirit), a 10% (p/V).

- **Silicato de etilo, Tegovakon® V (BIU, Internacional Lda)**

O Tegovakon® V é um silicato de etilo constituído por ortossilicato de tetraetilo ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), também conhecido como tetraetilortossilicato (TEOS), ou seja, é um silano que contém cadeias com ligações Si-O (éster de silício) e grupos alcoxi. Caracteriza-se por uma estrutura reticulada, formada por cadeias longas entre si [15]. O silicato de etilo é um composto químico preparado a partir de tetracloreto de silício por reação numa mistura de etanol com água para formar TEOS monoméricos ou oligoméricos. O modo de atuação resulta do contacto com a água, proveniente da humidade atmosférica ou da rede porosa, que conduz à sua polimerização no interior dos materiais porosos, como os cerâmicos, sob a forma de sílica gel amorfa. É este gel formado que permite a ligação entre os espaços vazios do material. De acordo com Snethlage [15] a formação da sílica gel no espaço poroso ocorre segundo dois processos: a hidrólise dos grupos alcoxi separando as moléculas de etanol, na presença em solução de um catalisador ácido ou base (Reação 1) e a condensação dos silanos (Si-OH) instáveis formando uma rede de sílica gel amorfa que interage com os componentes minerais do suporte cerâmico (Reação 2). Refira-se que o tipo de gel obtido irá depender do tipo de catalisador utilizado, da temperatura e da humidade aquando da sua aplicação [15]. As vantagens deste produto residem no elevado conteúdo de SiO_2 , na quantidade de sílica gel formada por unidade volumétrica de consolidante, na inexistência de produtos secundários tóxicos e na evaporação total do etanol resultante. O Tegovakon V foi disponibilizado pronto a aplicar (cf. ficha técnica no Anexo I).

- **Dispersão aquosa de sílica coloidal nano estruturada, Nano Estel® (CTS, Europe)**

O Nano Estel® é uma dispersão aquosa de sílica coloidal nano estruturada que se aplica diluída em 8 partes de água, composta por partículas de tamanho reduzido (10-20 nm). Após a evaporação da água as partículas de nano sílica agregam-se entre elas formando uma matriz de gel de silicato [22] [24]. Tem a vantagem de poder ser aplicado em condições húmidas e de necessitar de um tempo de cura muito curto (3 a 4 dias) (cf. ficha técnica no Anexo I).

2.2. Procedimento experimental

Para a realização deste estudo comparativo, estabeleceu-se previamente o procedimento experimental (Fig. 1). Foram produzidos provetes cerâmicos, contaminados com NaCl, envelhecidos termicamente, consolidados e posteriormente dessalinizados.

Entre cada uma das etapas referidas realizou-se a caracterização da cerâmica através de vários ensaios laboratoriais com o objetivo de conhecer as modificações a que a matéria cerâmica foi sujeita assim como a eficácia dos produtos consolidantes no incremento da resistência mecânica. Procedeu-se à determinação da velocidade de propagação de ondas-P, resistência à compressão pontual e determinação da coesão superficial. Foi determinada a porosidade acessível à água e absorção de água por capilaridade. Alterações da estrutura porosa, presença de NaCl e produtos consolidantes foram avaliados através de análises de microscopia eletrônica de varrimento. Efetuou-se ainda a caracterização colorimétrica dos provetes.

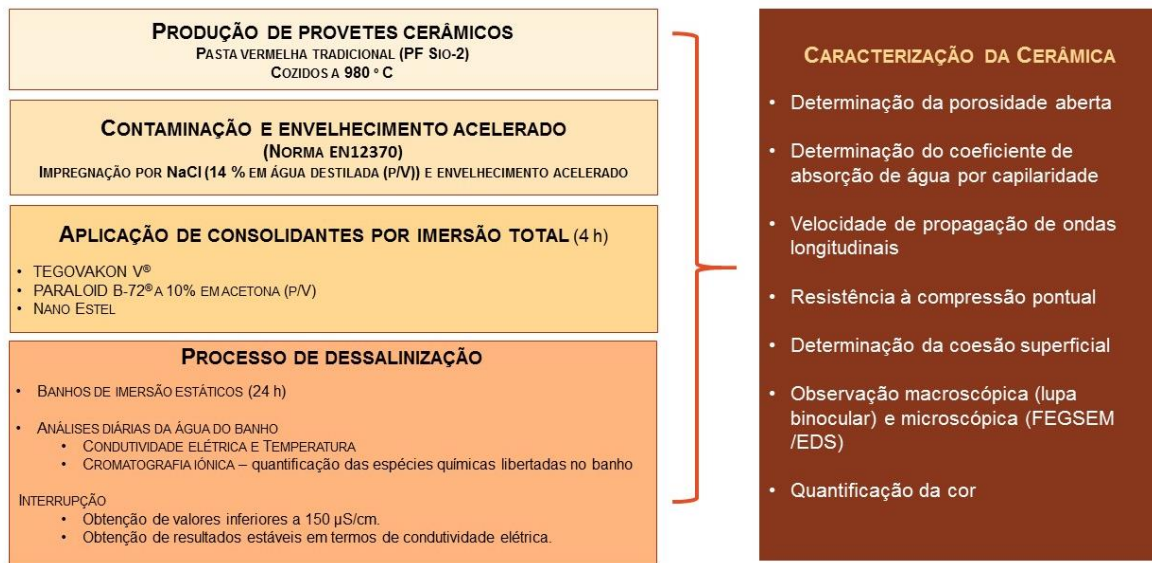


Figura 1 – Esquema do procedimento e sequência experimental desenvolvido neste estudo.

2.2.1. Produção dos provetes em cerâmica

Foram produzidos manualmente 120 provetes com dimensões de 54x54x12 mm (Fig. 2a) que foram secos à temperatura ambiente (20 ± 2 °C) durante 30 dias, ao longo dos quais foi controlada a variação de massa (Fig. 2b).



Figura 2 – Processo de produção dos provetes: a) Corte da pasta cerâmica, b) Secagem dos provetes e c) Cozedura dos provetes.

De seguida os provetes foram cozidos em forno elétrico (Termolab) em atmosfera oxidante, à temperatura de 980 °C, de acordo com o seguinte ciclo térmico: 1ª etapa de aquecimento com a duração de 6 horas até 600 °C; 2ª etapa, com duração de 3 horas até 980 °C; 3ª etapa, patamar com

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

a duração de 20 minutos a 980 °C e, por último, 6 horas até restabelecimento da temperatura ambiente, por forma a evitar deformações ou fraturas dos provetes (Fig. 2c).

Terminado o processo de cozedura, procedeu-se à sua numeração, registo fotográfico (Canon G16) (Fig. 3), determinação das dimensões finais (dimensões médias de 50x50x10 mm, o que corresponde a uma taxa de contracção inferior a 10%) e determinação da sua massa.

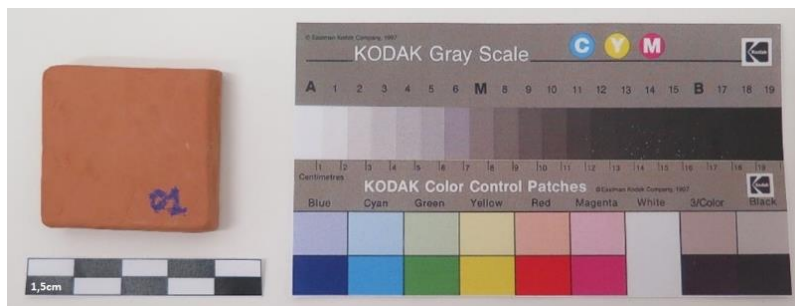


Figura 3 – Provetes após cozedura.

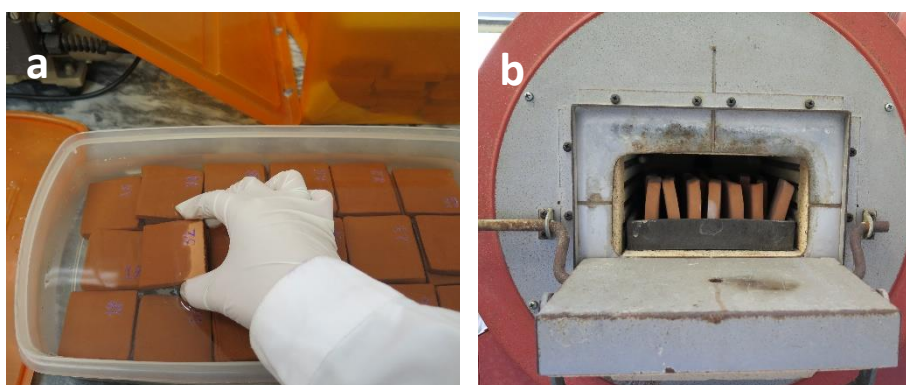
2.2.2. Contaminação com NaCl e envelhecimento acelerado

Os provetes cerâmicos, com exceção de um grupo de referência (63 provetes), foram impregnados com uma solução de NaCl a 14 % (p/V) (grau de pureza 99,9 %, Chemische Fabrik Lehrte), adaptando o procedimento apresentado na norma europeia EN12370 [25].

Segundo este procedimento normativo e após secagem até massa constante os provetes foram imersos na solução salina durante 2 horas (Fig. 4a), secos em mufla (Nabertherm, D-2804 e Heraeus KR170 E) a 105 °C durante cerca de 16 horas (Fig. 4b), arrefecidos à temperatura ambiente e novamente imersos.

Segundo o que foi observado ao longo deste processo, e de acordo com o que também é referido na bibliografia [9], as condições de envelhecimento salino, nomeadamente a forma de secagem e posição na mufla, podem influenciar, quer a quantidade de sal absorvida pelos provetes, quer os respetivos danos. A rápida evaporação na superfície exterior implica um movimento da solução impregnada no provete, do interior para o exterior, o que faz com que a solução cristalize na superfície, reduzindo a quantidade de sal absorvido pelos provetes [9]. Por este motivo foi estabelecida a rotatividade dos provetes, quer entre as duas muflas utilizadas, quer na posição que ocuparam em cada ciclo no interior da mufla.

Foram executados 7 ciclos tendo sido controlada diariamente a diferença de massa dos provetes (balança METTLER TOLEDO PB1502, com precisão 0,001 g) findo os quais se procedeu à secagem até massa constante dos provetes em estufa ventilada (40 ± 5 °C). Com base nestes dados foi possível calcular a percentagem total de sal absorvido e a quantidade de sal absorvido por volume de provete. Foram igualmente identificadas as principais formas de degradação desenvolvidas ao longo deste processo, tendo sido adaptada a nomenclatura proposta pelo ICOMOS-ISCS 2008 [26].



*Figura 4 – Processo de contaminação salina e envelhecimento térmico dos provetes
a) Imersão na solução de NaCl e b) Colocação em mufla.*

2.2.3.Consolidação

A preparação do processo de consolidação implicou a remoção mecânica prévia de eflorescências salinas que se formaram nos provetes concluídos os ciclos de contaminação salina e envelhecimento térmico (Fig. 5a). Esta limpeza superficial prévia é importante porque liberta uma quantidade considerável de sal presente nos objetos e deste modo prepara a superfície para uma penetração mais eficaz dos consolidantes e para a livre circulação da água no processo de dessalinização [3] [6].

A consolidação foi realizada por imersão total dos provetes (21 provetes por consolidante) em reservatório fechado durante 4 horas (Fig. 5b), tempo estabelecido como adequado para a libertação de todas as bolhas gasosas da cerâmica [20], seguindo-se um período de cura de 21 dias, inicialmente em reservatórios de PVC fechados e gradualmente foram expostos ao ar, dentro da hotte com ventilação.

As eflorescências salinas igualmente formadas no decorrer do processo de cura dos consolidantes (Fig. 10) foram também removidas mecanicamente da superfície dos provetes, seguindo o procedimento habitual em contexto de conservação e de acordo com a bibliografia consultada [3] [6].

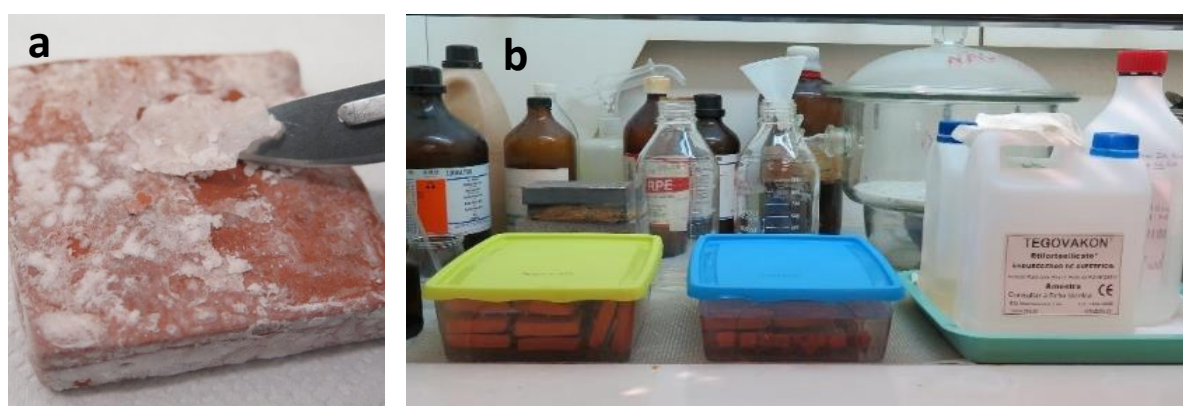


Figura 5 – Processo de consolidação: a) Remoção prévia de eflorescências salinas e b) Imersão dos provetes nas soluções dos consolidantes.

2.2.4.Dessalinização

O processo de dessalinização foi realizado por banhos de imersão estáticos de água desionizada, por períodos de 24 horas com substituição diária da água. Esta escolha baseou-se na bibliografia consultada e na prática comum em contexto de escavação ou museu [11] [13] [14] [16] [17] [19].

A eficácia da extração de sais é proporcional à sua concentração no interior do corpo cerâmico, ou seja, a quantidade de sal libertado no banho é menor quando existem muitas eflorescências superficiais ocorridas no processo de secagem dos provetes, que são retiradas antes da imersão na solução aquosa [11]. Existe uma relação direta e linear entre a salinidade de uma solução e a sua condutividade. O que significa que se uma determinada quantidade de sal está dissolvida numa quantidade de água específica, a relação é proporcional quando a quantidade de água se altera. Por este motivo é fundamental que ao longo do processo de dessalinização a quantidade de água do banho seja constante, para que os resultados possam ser válidos e comparáveis. No entanto, para os resultados obtidos, foi utilizada uma equação estabelecida por Julie Unruh [11] com o objetivo de normalizar os resultados, permitindo a sua comparação e análise.

$$C_{ajust} = C_{banho} (\mu S.cm^{-1}).V_{banho} (L) / P_{prov} (g)$$

$$C_{ajust} = \text{Condutividade ajustada } (\mu S.cm^{-1}. L. g^{-1});$$

$$C_{banho} = \text{Condutividade banho } (\mu S.cm^{-1});$$

$$V_{banho} = \text{Volume da água do banho } (L);$$

$$P_{prov} = \text{Peso do provete } (g)$$

O volume de água foi estabelecido com base na bibliografia consultada [3] [16] [19], segundo a qual o volume de água a utilizar é função da massa do objeto a dessalinizar, ou seja, 10 ml-15 ml de água por grama de material cerâmico. Embora segundo alguns autores a quantidade de água na qual o objeto é imerso não tenha influência significativa para a quantidade de sal extraído [17], um volume mais abundante de água pode, aumentar a eficácia da dessalinização [12]. Assim, cada provete com uma massa média de 57 g foi imerso individualmente em 900 ml de água desionizada Ultrapura tipo1 (Direct-Q 3,5,8 Ultrapure Water System) em reservatórios cobertos e colocados sobre uma rede de PVC, permitindo total circulação de água em todas as faces do provete (Fig. 6a).

O processo prosseguiu até obtenção de valores de condutividade elétrica de aproximadamente $150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Segundo a bibliografia consultada, não é fundamental uma extração total do sal presente no objeto para garantir a sua conservação, um valor inferior a 200 ou $150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ é perfeitamente aceitável [3] [8] [11] [12] [16]. Contudo três grupos de provetes permaneceram em banho até obtenção de resultados semelhantes, sempre com mudanças de água a cada 24 horas. Refira-se igualmente, que este mesmo procedimento foi realizado, para controlo, em três provetes não contaminados, três contaminados e não consolidados e outros três grupos de não contaminados mas consolidados.

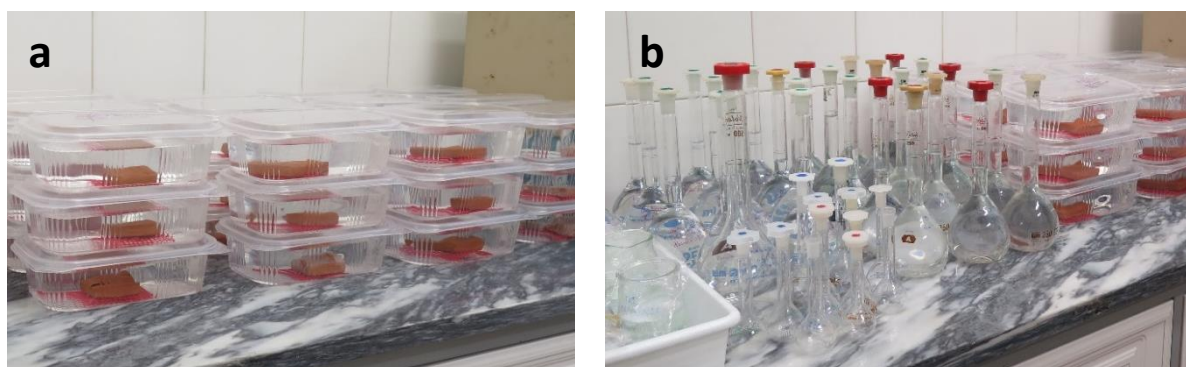


Figura 6 – Processo de dessalinização: a) Provetes imersos em reservatórios individuais e b) Amostras da solução do banho recolhidas para análise de cromatografia.

2.3. Métodos analíticos

A ação dos produtos consolidantes na cerâmica com a presença de NaCl, antes e após a dessalinização, foi avaliada através de vários ensaios laboratoriais, nomeadamente: porosidade acessível à água, absorção de água por capilaridade, velocidade de propagação de ondas longitudinais, determinação da coesão superficial e resistência à compressão pontual.

Com o objetivo de determinar as alterações da estrutura porosa ao longo do processo, a presença de NaCl e produtos consolidantes, foram também realizadas análises através de microscopia eletrónica de varrimento. Procedeu-se ainda à caracterização colorimétrica das superfícies.

2.3.1. Porosidade Aberta

Com o objetivo de compreender as alterações de comportamento da matéria cerâmica em relação à água, quer na sua estrutura sã ou contaminada com NaCl, como também com a presença dos consolidantes antes e após a dessalinização, foram realizados ensaios hídricos para definir a porosidade acessível à água (adaptando os procedimentos recomendados na norma EN1936) [27].

A porosidade aberta foi determinada de acordo com o procedimento normativo EN 1936 [27]. Todo o ensaio foi conduzido à temperatura ambiental $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e com humidade relativa de $50 \pm 5 \%$. Depois de secos na estufa a $60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, até massa constante e arrefecidos, os provetes foram pesados e em seguida colocados em vácuo no exsiccador. A pressão foi gradualmente diminuída até atingir $2,0 \pm 0,7 \text{ kPa}$. Após 24 ± 2 horas em vácuo, foi introduzida água destilada no exsiccador até total imersão dos provetes. A pressão de $2,0 \pm 0,7 \text{ kPa}$ foi mantida durante esta fase por mais 24 ± 2 horas. No final deste período a pressão no exsiccador foi aumentada até à pressão atmosférica e os provetes permaneceram imersos por mais 24 ± 2 horas. No final, foi determinada a massa imersa e saturada dos provetes e

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

calculada a porosidade aberta. Refira-se que no caso dos provetes contaminados com NaCl sem consolidação, estes foram previamente dessalinizados para a realização deste ensaio.

Os resultados foram calculados segundo a seguinte fórmula:

$$Po (\%) = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100$$

m_s - Provete saturado / m_d - Provete seco / m_h - Provete imerso

2.3.2. Absorção de água por Capilaridade

Foram realizados ensaios hídricos para definir a absorção de água por capilaridade por forma a compreender as alterações de comportamento da matéria cerâmica em relação à água, quer na sua estrutura sã ou contaminada com NaCl, como também com a presença dos consolidantes antes e após a dessalinização. Para determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade ($\text{g/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$) foi seguido o procedimento normativo EN1925 [28]. Durante o ensaio foi mantida a temperatura ambiente (24 ± 1 °C) e a humidade relativa de 50 ± 5 %. Os provetes foram previamente secos na estufa a 60 ± 5 °C até massa constante e posteriormente arrefecidos e pesados. De seguida, os provetes foram imersos em água destilada com 3 ± 1 mm de altura sobre os mesmos, mantendo a área imersa constante ao longo do ensaio. No decorrer do ensaio foi feito um controlo de massas dos provetes, inicialmente, em curto espaço de tempo: 1, 3, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos, alargando progressivamente o intervalo das medições. Os coeficientes de absorção de água por capilaridade foram obtidos a partir do ajuste dos pontos experimentais na parte inicial do gráfico massa em função da raiz quadrada do tempo. As amostras contaminadas com NaCl sem consolidação foram previamente dessalinizadas para a realização deste ensaio.

2.3.3. Velocidade de propagação de ondas longitudinais

A velocidade de propagação das ondas P foi obtida através da transmissão de ondas ultrassónicas conduzidas pelo modelo portátil STEINKAMP BP-7. Depois de secos na estufa a 60 ± 5 °C até a massa constante ser atingida, os provetes foram arrefecidos e duas sondas (transmissor e recetor) foram colocadas em contacto direto com os provetes, em superfícies opostas. Foi determinado o tempo de trânsito das ondas ultrassónicas (Fig. 7a e b) e a partir da distância entre as 2 sondas foi calculada a velocidade de propagação das ondas ultrassónicas.

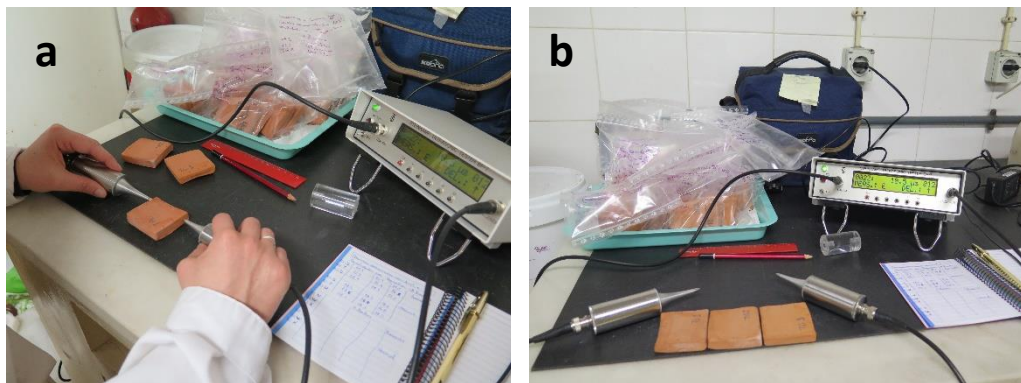


Figura 7 – a) e b) Medição da velocidade de propagação de ondas longitudinais.

A velocidade de propagação ultrassónica de ondas longitudinais foi realizada em 3 provetes de cada caso de estudo (sãos; são consolidados; contaminados com NaCl; contaminados com NaCl e dessalinizados; contaminados com NaCl, consolidados e posteriormente dessalinizados), em duas direções perpendiculares (Fig. 7a) tendo sido efetuadas 6 medições por provete.

2.3.4. Resistência à compressão pontual

O ensaio de resistência à compressão pontual foi efetuado utilizando um equipamento da marca ELE Internacional Ltd., modelo com a referência 77-0110 (Point Load Apparatus). Os ensaios foram realizados em conformidade com as normas propostas pela International Society for Rock Mechanics

(ISMR), sendo observadas todas as suas recomendações no que respeita à preparação de provetes e procedimentos de ensaio. O ensaio consiste resumidamente na compressão de um provete por dois cones opostos (Fig. 8a e b), registando-se a carga de rotura - F (kN) e a distância entre os cones (mm) no momento de rotura. Com os valores obtidos no ensaio determina-se o índice de resistência pontual I_s , constituindo um parâmetro mecânico do material.



Figura 8 – Ensaio de resistência à compressão pontual: a) Provede colocado no equipamento, b) Provede após compressão realizada, c) Provede antes do ensaio e d) Provede após o ensaio.

Foram realizadas 9 medições de resistência à compressão pontual (Point Load Test) por caso de estudo (sãos; são consolidados; contaminados com NaCl; contaminados com NaCl e dessalinizados; contaminados com NaCl, consolidados e posteriormente dessalinizados). Todas as fraturas foram consideradas válidas (Fig. 8c e d) de acordo com a Internacional Society for Rock Mechanics (ISMR).

2.3.5. Determinação da coesão superficial (*Scotch Tape Test*)

A resistência à desagregação superficial foi determinada utilizando a metodologia proposta por Drdácý [29]. Para tal, foi utilizada fita adesiva Scotch® Crystal Clear Tape de 19 mm de largura, cortada em troços de 6 cm de comprimento que foram previamente pesados em balança laboratorial (Fig. 9a) com sensibilidade de 0,0001g (METTLER AE200). Foram selecionadas duas áreas em superfícies opostas de cada provete.

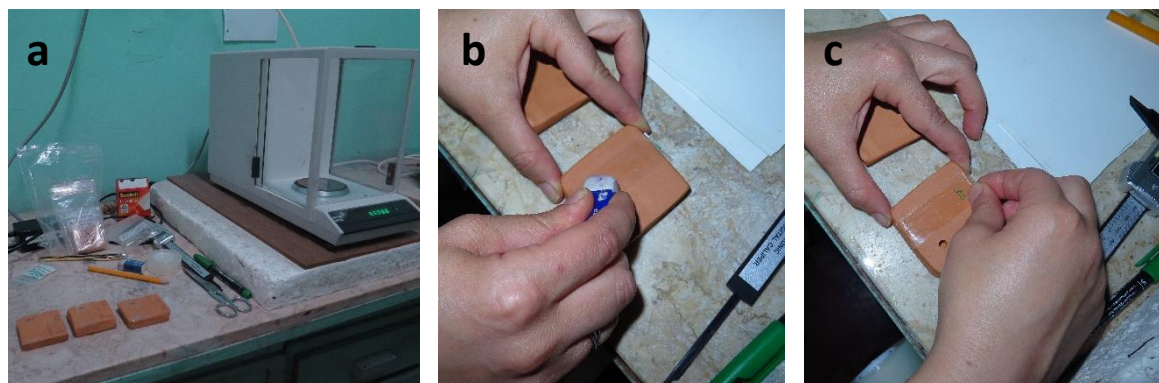


Figura 9 – Determinação da coesão superficial: a) Material e equipamento utilizado, b) Colocação da fita adesiva na superfície do provete e alisamento com borracha e c) Remoção da fita adesiva.

As fitas foram aplicadas, alisadas com uma borracha (Fig. 9b) e posteriormente removidas (Fig. 9c) e determinada novamente a sua massa. Foram analisados os seguintes grupos de provetes: são; são consolidados; contaminados com NaCl; contaminados com NaCl e dessalinizados; contaminados com NaCl, consolidados e posteriormente dessalinizados.

2.3.6. Condutividade elétrica, Temperatura e pH

A extração de sal foi controlada através de medições diárias de condutividade elétrica das águas dos banhos, foi igualmente registada a temperatura (WTW cond 330i/set) e o pH dos banhos de dessalinização em 100 ml de solução recolhida de cada banho (Consort C860). Refira-se, que os

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

valores de condutividade elétrica foram normalizados ao volume de água e à massa dos provetes, seguindo o procedimento recomendado [5].

2.3.7. Cromatografia Iônica

A Cromatografia iônica (CI) é um método que permite a determinação de aniões e catiões em meio aquoso, que implica a utilização de um líquido como fase móvel (eluente) e uma fase estacionária (resina) contida numa coluna. No processo cromatográfico, um dado volume de solução contendo as espécies a analisar é injetado na fase móvel e é transportado através da coluna, na qual se dá a separação. A separação ocorre porque os iões têm diferentes afinidades com a fase estacionária e com a fase móvel, deslocando-se por isso com diferentes velocidades.

As soluções salinas obtidas dos quatro primeiros banhos de dessalinização foram analisadas utilizando um cromatógrafo Dionex ICS-900. Foram realizadas análises aos 4 primeiros banhos de dessalinização de cada grupo de consolidante (Fig. 6b), sendo que as recolhas que apresentavam elevado valor de condutividade foram diluídas após filtragem de forma a poder proceder-se à análise. Os padrões foram preparados com água ultrapura Tipo 1.

2.3.8. Observação macro e microscópica

A observação macroscópica das amostras no decorrer dos ensaios foi realizada recorrendo a uma máquina digital (Canon G16) e lupa binocular (ZEISS) com a qual o registo fotográfico foi realizado utilizando um sistema de aquisição digital de imagens, Moticam (CMOS).

A observação microscópica dos materiais foi realizada recorrendo à técnica de microscopia eletrónica de varrimento de emissão de campo (FEGSEM) com um espectrómetro de fluorescência de raios X dispersivo de energias (EDS) acoplado para análise química utilizando raios X secundários e padrões de correções ZAF. O equipamento utilizado foi um microscópio JEOL 7001F com detetor Oxford dispersivo de energias de elementos leves. Os provetes foram revestidos com um filme condutor de ouro e paládio.

2.3.9. Colorimetria

A caracterização de cor das superfícies dos provetes foi realizada utilizando um espectrofotómetro portátil MINOLTA, modelo CM508i, com um sistema de iluminação difusa e um ângulo de observação de 8° sobre a normal ao provete em estudo (geometria d/8). A área de medição é de aproximadamente 8 mm. 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). O parâmetro L* indica a localização de cor no eixo claro-escuro (preto L* = 0 e branco L* = 100) que é perpendicular ao plano formado pelos eixos vermelho-verde (valores de a*) e azul-amarelo (valores de b*).

Para o estudo da variação de cor ao longo do processo foram realizadas 4 medições em cada provete, 2 em cada face, em 3 provetes para cada grupo, sendo cada medição a média de 3 leituras. O cálculo de variação de cor (ΔE) foi efetuado sempre em relação aos provetes sãos. Foram também determinadas e comparadas as variações de cor destas realidades relativas aos parâmetros L*, a* e b*, assim como em relação à saturação de cor (croma C*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Contaminação dos provetes com NaCl e envelhecimento térmico

No estudo desenvolvido, o processo de contaminação salina e envelhecimento acelerado induziu, nos provetes, formas de degradação perceptíveis à vista desarmada e pertencentes a diferentes categorias, nomeadamente: *alteração cromática e depósitos* (eflorescências e concreções salinas); *fissuras e deformação* (fissuras e fraturas); *perda de material* (lacunas); destacamento (desintegração da superfície) (Fig.10). De facto, as formas de degradação observadas são equivalentes às encontradas em objetos arqueológicos do mesmo tipo cerâmico, em contextos de enterramento ou armazenamento inadequado com forte presença de sais solúveis, ainda que possam apresentar graus de severidade distintos.



Figura 10 – Exemplos de degradação causada pela presença de NaCl de acordo com a nomenclatura proposta pelo ICOMOS-ISCS [26].

Quando observados os provetes, quer à lupa binocular (Fig. 11b e c), quer no FEGSEM (Fig. 11a, d e e), verifica-se que o NaCl tem tendência a cristalizar aderindo ao substrato cerâmico, envolvendo e recobrando a matriz cerâmica e preenchendo vazios (Fig.11d e e).

Conforme descrito anteriormente, o processo de contaminação e envelhecimento foi controlado diariamente avaliando a diferença de massa dos provetes. Com base nestes dados foi possível calcular a percentagem total de sal absorvido pelos mesmos (Tss) e a quantidade de sal absorvido por volume (Tsv), cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados relativos ao ensaio de contaminação salina.

	Tss (%)	Tsv (g/cm ³)
Média	11,77	0,19
desvio padrão	3,99	0,07
Mínimo	3,34	0,06
Máximo	25,77	0,39

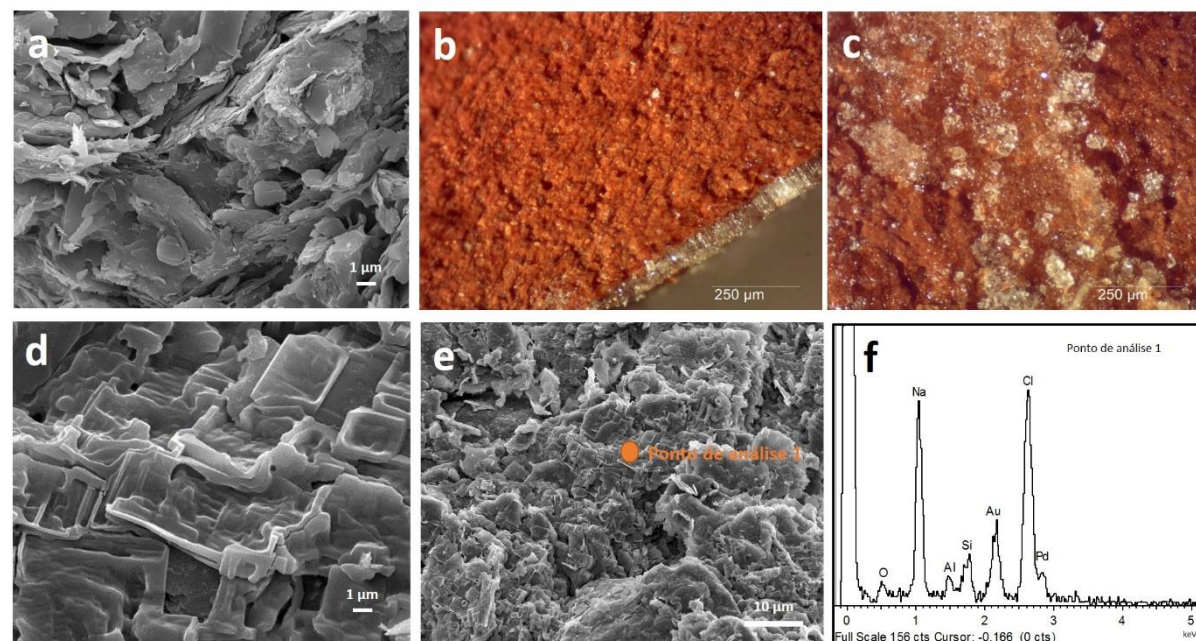


Figura 11 – A matriz cerâmica antes e após contaminação salina: a) cerâmica sã, b) Eflorescência salina, c) Criptoeflorescências, d) e e) cristais cúbicos de NaCl revestindo a matriz cerâmica, f) Espectro EDS do ponto de análise 1 evidenciando a presença de NaCl.

De facto, o ensaio de contaminação salina permitiu a introdução de uma quantidade significativa de NaCl nos provetes e alcançou valores entre 3,34 % e 25,77 %. A quantidade de sal absorvido por volume (Tsv g/cm³) apresentou valores entre 0,06 g/cm³ e 0,39 g/cm³.

3.2. Consolidação

A aplicação dos três produtos de consolidação, embora tenha sido realizada em condições semelhantes, resultou em comportamentos distintos em termos de libertação de sais na superfície dos provetes no decorrer e após o processo de cura, e conduziu igualmente à remobilização dos mesmos na matriz cerâmica (Figs. 12, 13 e 14). Efetivamente, apesar de as formas de degradação observadas superficialmente pertencerem à família Descoloração e Depósitos (ICOMOS-ICS [26]) a sua tipologia é variável (Figs. 12, 13 e 14), para além de eflorescências salinas foram igualmente observadas concreções salinas. De igual modo a morfologia dos sais cristalizados no interior da matriz cerâmica é igualmente variável consoante o consolidante aplicado (Figs. 12 a 15). A aplicação dos consolidantes não impediu portanto a migração dos sais para a superfície dos provetes, apesar de a quantidade de sais detetada nas superfícies ser distinta consoante o consolidante aplicado. Este é um resultado extremamente pertinente, que influencia a eficácia da remoção de sais no banho de dessalinização, mas também a degradação da matriz cerâmica.

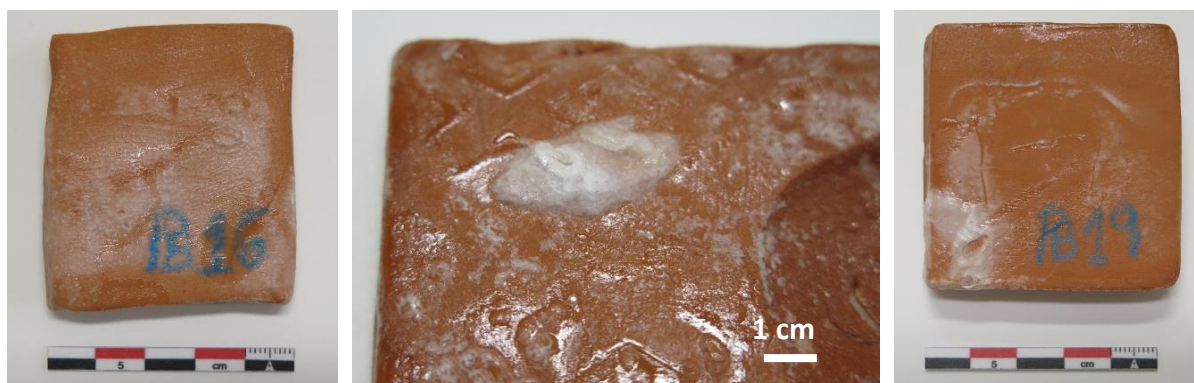


Figura 12 – Exemplos de eflorescências formadas após a consolidação dos provetes com Paraloid B-72.

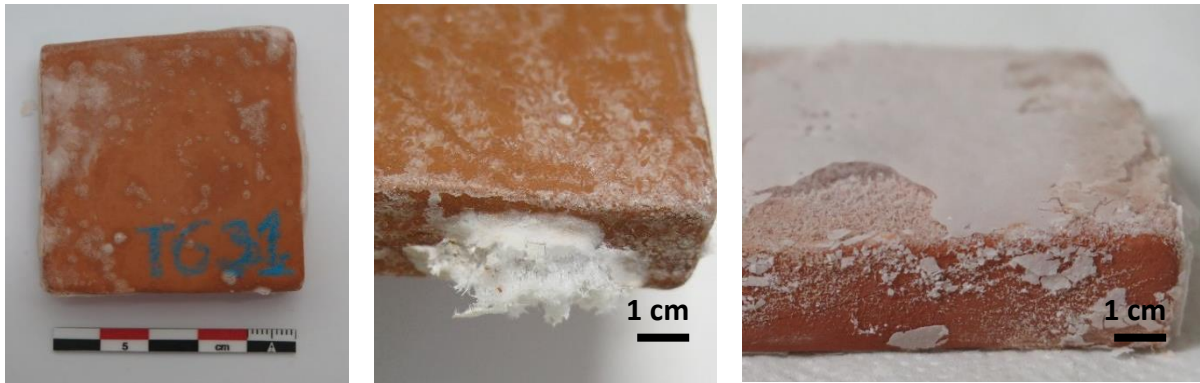


Figura 13 – Exemplos de eflorescências formadas após a consolidação dos provetes com Tegovakon V.



Figura 14 – Exemplos de eflorescências formadas após a consolidação dos provetes com Nano Estel.

No caso do Paraloid B-72, desenvolve-se durante o processo de evaporação do solvente, um filme que reveste a totalidade do provete cerâmico, assim como concreções salinas, pelo que, a superfície torna-se plastificada pela ação do produto consolidante (Fig. 12). Este filme é libertado no primeiro banho de imersão sob a forma de película, sem aparente dano para a superfície da cerâmica.

O Tegovakon V por sua vez, potenciou a formação de eflorescências e concreções salinas com maior exuberância do que o produto anterior (Fig. 13). As eflorescências formadas foram na sua maioria inócuas para a cerâmica, não causando danos significativos. Contudo, um número reduzido de provetes após remoção cuidadosa das mesmas apresentou um desgaste superficial causado pela saída dos sais solúveis através da superfície.

O Nano Estel é, dos três produtos de consolidação, o que mais promove o desenvolvimento de eflorescências salinas (Fig. 14) que geraram, na sua maioria, danos superficiais como desgaste ou pulverulência.

Deste modo, acresce que para além das anomalias associadas à família Descoloração e Depósitos (ICOMOS-ICS [26]), foram igualmente identificadas outras formas de degradação, como desagregação superficial após a remoção das eflorescências. Na Tabela 2 é apresentado um resumo das formas de degradação observadas nos provetes de cerâmica contaminada com NaCl, após o tempo de cura dos consolidantes aplicados.

Tabela 2 – Semi-quantificação das formas de degradação observadas na superfície dos provetes após o processo de cura dos consolidantes, tendo por base a observação macroscópica.

	Eflorescências	Crostas	Lacunas	Desintegração
NaCl + Paraloid B72	-	+++	+	-
NaCl + Tegovakon V	+++	++	+++	++
NaCl + Nano Estel	+++	-	++	++

+++ Muito Abundante ++ Abundante + Presente - ausente

Apresenta-se igualmente na Figura 15 a morfologia dos sais cristalizados no interior da matriz cerâmica contaminada com NaCl e consolidada, assim como a forma de deposição/revestimento dos produtos consolidantes na matriz cerâmica.

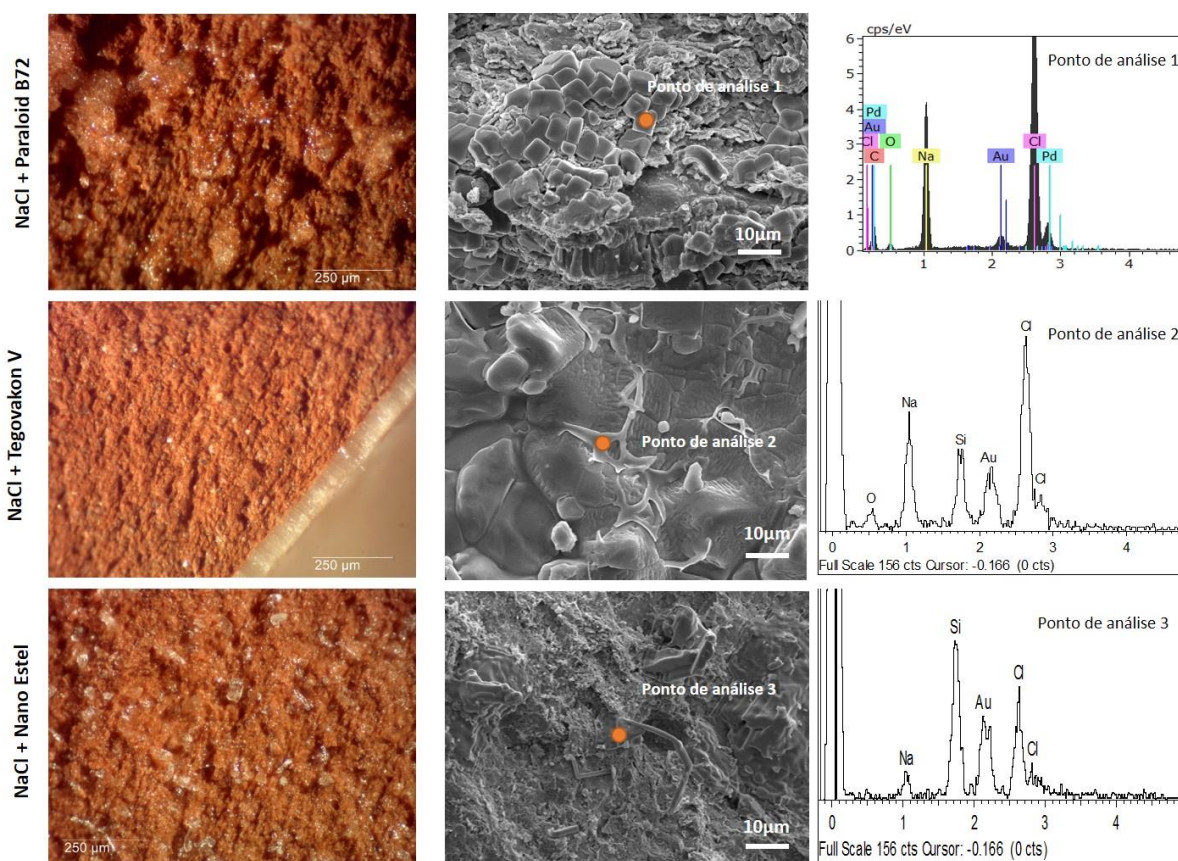


Figura 15 – Morfologia dos sais cristalizados no interior da matriz cerâmica contaminada com NaCl e consolidada e forma de deposição/revestimento dos produtos consolidantes. Espectros de EDS comprovando a presença de NaCl e consolidante na matriz cerâmica.

3.3. Dessalinização por banhos de imersão estáticos

Apresentam-se na Fig. 16, os valores de condutividade elétrica média e ajustada dos provetes consolidados com Paraloid PB72, Tegovakon V e Nano Estel, submetidos ao processo de dessalinização. Da observação desta figura verifica-se que a quase totalidade dos sais presentes nos provetes foram libertados nas primeiras 24 horas independentemente do consolidante aplicado.

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

A maior quantidade de NaCl foi libertada no primeiro banho, a libertação posterior de sais solúveis foi realizada de forma gradual como se pode observar no gráfico (Fig. 16). A condutividade eléctrica da solução do banho é indicativa da presença de sal nos objectos cerâmicos, pois à medida que a quantidade de sal presente nos provetes diminui, o gradiente de concentração do banho também, conforme descrito na bibliografia [13].

$$C_{ajust} = C_{banho} (\mu S.cm^{-1}) \cdot V_{banho} (L) / P_{prov} (g)$$

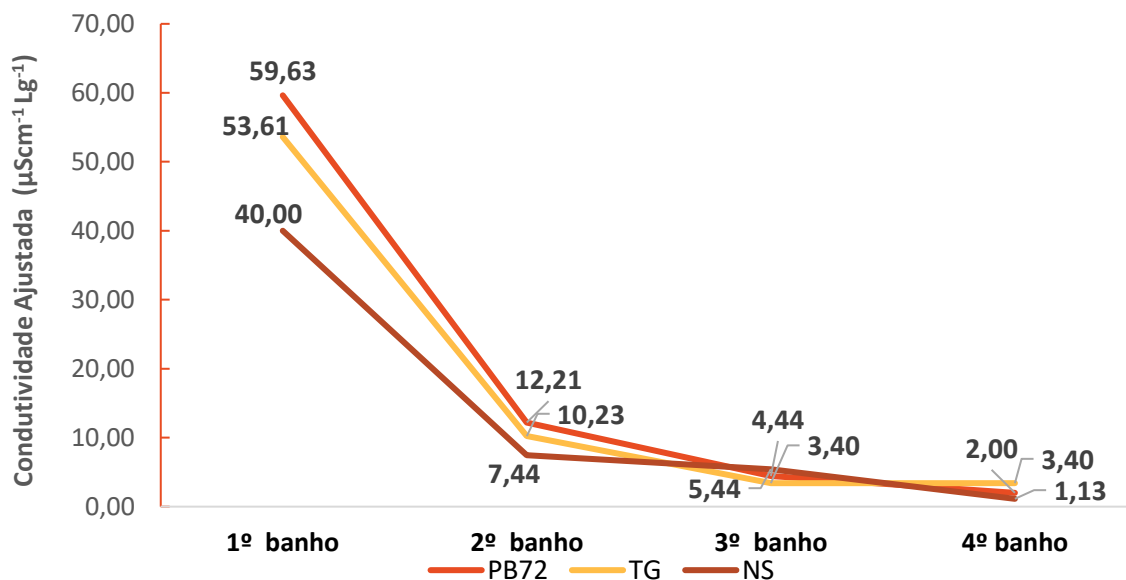


Figura 16 – Variação da condutividade eléctrica dos banhos de extração de sais dos provetes consolidados com Paraloid B-72, Tegovakon V e Nano Estel.

Uma vez que uma exposição prolongada em meio aquoso pode também danificar a cerâmica, não se prolongou demasiado o banho e por isso a maioria dos provetes foram retirados no final de 4 ou 5 mudanças de água, quando a condutividade eléctrica do banho atingiu um valor inferior a 150 µS.cm⁻¹, seguindo a prática referida na bibliografia [2] [8] [11] [12].

A eficácia do processo de extração de sal, comprovada pelas medições de condutividade eléctrica foi confirmada pelas análises de cromatografia iónica (Fig.17), realizadas às amostras da água do banho recolhidas previamente à sua substituição (Fig. 6b). Refira-se que infelizmente, por avaria do equipamento, não foi possível efetuar as análises do segundo banho de dessalinização dos provetes contaminados e consolidados com Nano Estel.

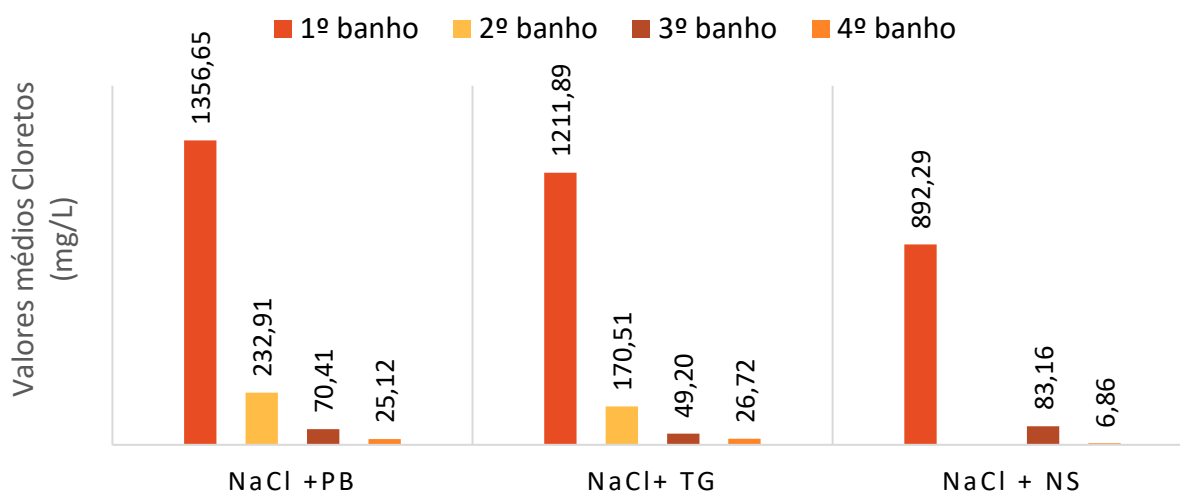


Figura 17 – Variação média da concentração de cloretos (mg/L) quantificados ao longo do processo de dessalinização por banho estático (até ao 4º banho) para os diferentes consolidantes.

A concentração de cloretos extraídos (Fig. 17) confirma os valores apresentados de condutividade elétrica da solução salina do banho de dessalinização (Fig. 16).

Finalizado o processo de dessalinização, procedeu-se à secagem dos provetes de forma gradual, em condições laboratoriais de humidade relativa e temperatura, controlada por pesagem e visualmente, com o objetivo de detetar o surgimento de eflorescências, prática seguida conforme fontes bibliográficas [5].

Na observação dos provetes, quer à lupa binocular, quer no FEGSEM (Fig. 18), pode-se também comprovar a eficácia do processo de dessalinização. De facto, as imagens demonstram que o NaCl foi na sua maioria removido da matriz cerâmica, o que é visualmente evidente comparando com as imagens apresentadas anteriormente após contaminação salina (Fig. 11). As análises de EDS efetuadas aquando da observação ao FEGSEM dos provetes após dessalinização (Fig. 18) confirmam a escassa presença de NaCl, garantindo a eficácia da dessalinização efetuada. Na observação à lupa binocular verifica-se ainda um desgaste em todas as amostras analisadas, um fenómeno equivalente à erosão diferencial descrita no glossário ICOMOS-ICS [26], que pode ser explicado como sendo o resultado da extração de sais (Fig.18).

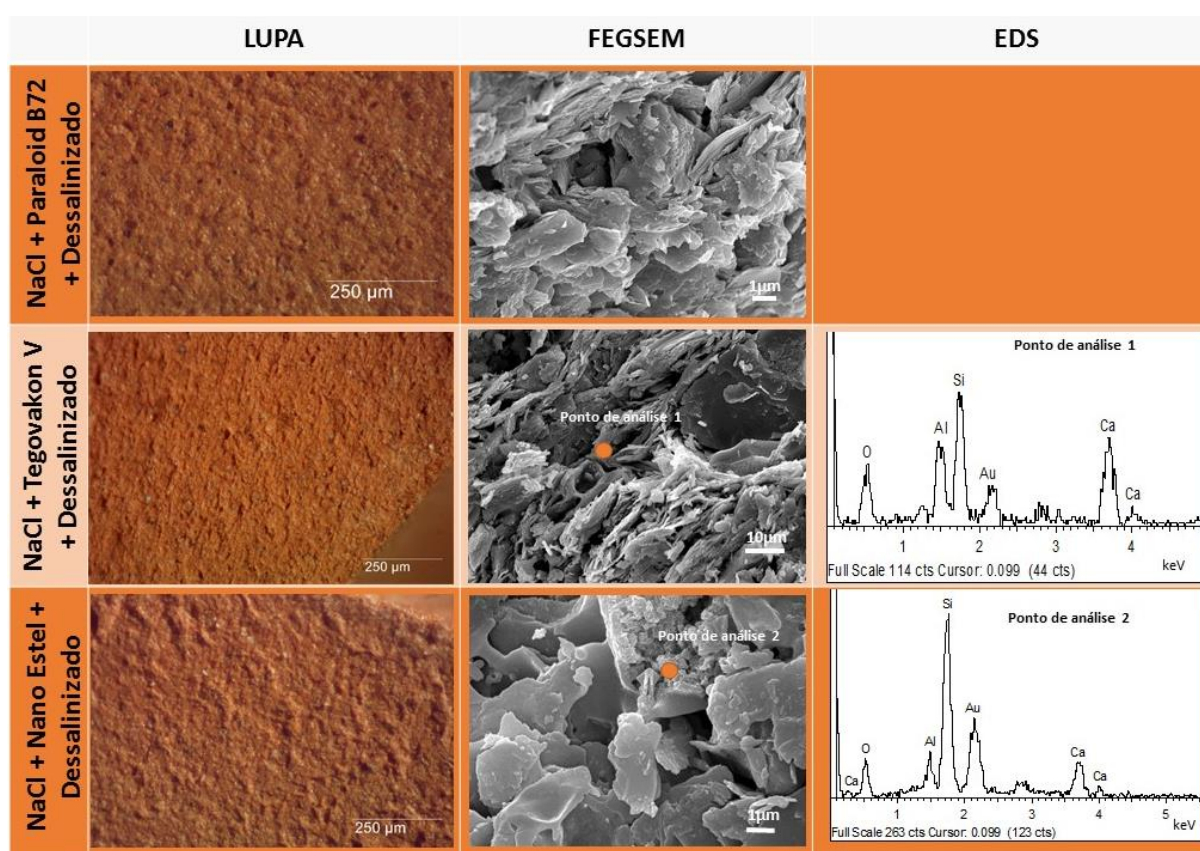


Figura 18 – Matriz cerâmica após contaminação com NaCl, consolidação e posterior dessalinização.

3.4. Porosidade aberta e absorção de água por capilaridade

O ensaio de porosidade aberta realizado nos provetes contaminados com NaCl (que para a realização do mesmo foi extraído por banho de dessalinização) permitiu confirmar que existe um aumento da porosidade da matriz cerâmica, o que significa que os sais causaram danos estruturais nos provetes, que implicaram perda de matéria cerâmica (Fig. 19). A introdução dos produtos consolidantes na matéria cerâmica contaminada com NaCl, tal como seria de esperar pela sua função, conduziu à diminuição da porosidade aberta dos provetes (Fig. 19), ainda que de modos distintos.

O Paraloid B-72 foi o produto consolidante que promoveu uma diminuição mais significativa de valores de porosidade aberta, o que é facilmente perceptível através da observação por lupa binocular e no

FEGSEM (Fig. 15), onde é perceptível que o polímero acrílico envolve não apenas a matriz cerâmica, mas também o sal presente na mesma. O Nano Estel foi o produto que conduziu a menor redução da porosidade aberta da pasta cerâmica, comparativamente com os outros consolidantes, o que pode ser explicado pela sua baixa capacidade de penetração do substrato cerâmico, actuando sobretudo a nível superficial. O Tegovakon V contribuiu para valores de porosidade aberta intermédios, embora muito próximos dos alcançados pelo Paraloid PB72, o que confirma o seu papel consolidante na matriz cerâmica.

Após o processo de dessalinização dos provetes previamente consolidados, verificou-se um aumento dos valores de porosidade aberta, independentemente do produto de consolidação aplicado, para valores semelhantes aos alcançados nos provetes após contaminação salina que foram dessalinizados sem consolidação prévia (Fig. 19). Estes valores podem ser justificados pela perda de matéria cerâmica que ocorre no processo de extração do sal, mas sobretudo pela libertação de produto consolidante ao nível superficial, sendo que o produto remanescente não impede a circulação de água na matéria.

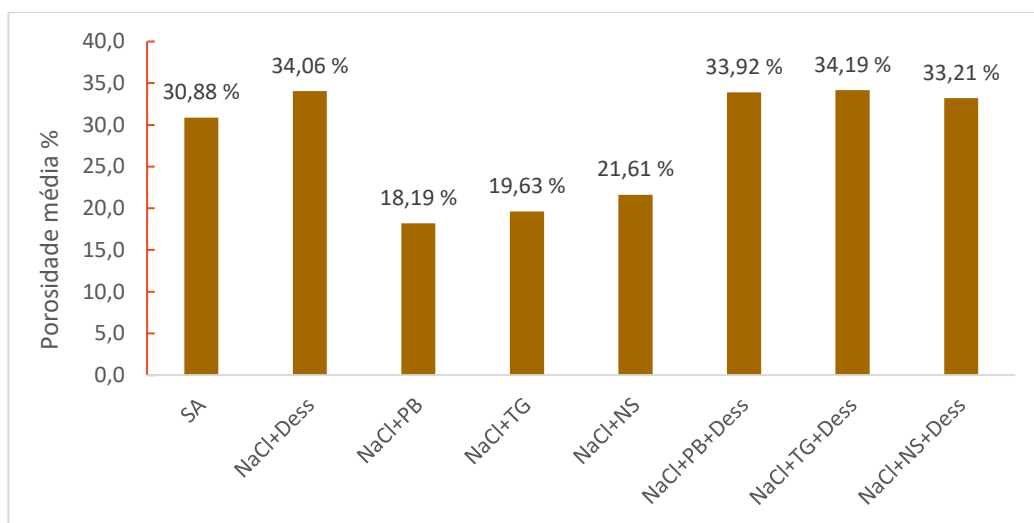


Figura 19 – Valores médios de porosidade aberta dos provetes cerâmicos ao longo dos ensaios efetuados.

Os resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade (Fig. 20) permitiram verificar que a introdução dos consolidantes induziu a uma redução da capacidade de sucção de água pelo corpo cerâmico após a sua aplicação. Destacando-se o Paraloid B-72 e o Tegovakon V, conhecidos pelo seu comportamento hidrofóbico.

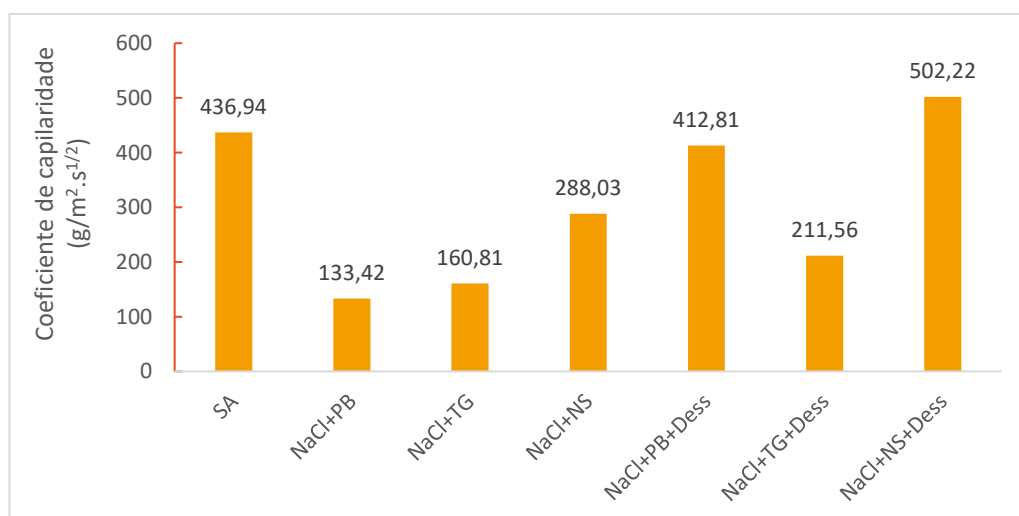


Figura 20 – Valores médios do coeficiente de absorção de água por capilaridade dos provetes cerâmicos ao longo dos ensaios efetuados.

No entanto este comportamento é diferente no Nano Estel, quer pela sua forma de actuar ao nível da superfície, como pelo desgaste superficial provocado durante o processo de cura do solvente.

Após o processo de dessalinização, precisamente pela extração de sal, perda de consolidante e mesmo alguma matéria cerâmica verifica-se um ligeiro aumento da capacidade de sucção de água no caso do Tegovakon V, comparativamente com as amostras contaminadas e consolidadas.

No caso da aplicação do Paraloid B-72 e do Nano Estel, findo o processo de dessalinização, a capacidade de absorção de água por capilaridade alcança valores semelhantes e mesmo superiores aos do material cerâmico são (Fig. 20), o que pode ser explicado, no caso do Paraloid B72, pela libertação do filme de consolidante durante o primeiro banho de dessalinização, comprometendo em absoluto o seu papel hidrofóbico. No caso do Nano Estel que atinge valores superiores aos da cerâmica são, a perda de matéria superficial que ocorre durante o processo de cura do solvente vai desenvolver uma área de contacto que promove a absorção de água por capilaridade.

Partindo da análise dos valores deste coeficiente e sendo o resultado do Tegovakon V o que apresenta valores mais baixos no final da dessalinização pode equacionar-se a hipótese de que será aquele que se encontra em maior quantidade na matriz cerâmica após dessalinização.

3.5. Velocidade de propagação de ondas longitudinais

O processo de contaminação com NaCl foi acompanhado de um incremento da velocidade de propagação das ondas ultrassónicas de cerca de 10% comparativamente com a cerâmica são (Fig. 21). Valores médios de 2881 m.s⁻¹ e 2628 m.s⁻¹ foram alcançados nos provetes contaminados e são respetivamente (Fig. 22). Tal facto indicia a presença de sal na matriz cerâmica obstruindo os poros e permitindo uma maior velocidade de propagação das ondas P. Após a dessalinização destes mesmos provetes, registou-se uma velocidade superior em 4,9 % face aos provetes são, o que pode ser explicado pela remanescência de sal na matéria cerâmica, uma vez que a extração de sal nestes provetes foi interrompida com um valor de condutividade elétrica da água do banho estático de 40,0 µS.cm⁻¹.

Os resultados obtidos mostram um evidente aumento da velocidade de propagação das ondas P nos provetes são consolidados e nos provetes contaminados e consolidados com Paraloid B-72 e Tegovakon V. Este aumento de velocidade está em estreita relação com os valores anteriormente apresentados de porosidade aberta. Após o processo de dessalinização e contrariamente ao evidenciado pelos valores de porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade, os produtos consolidantes parecem estar presentes na matriz cerâmica uma vez que foram registados incrementos superiores a 10% dos valores de velocidade das ondas-P, comparativamente aos registados nas amostras cerâmicas são.

O polímero acrílico, Paraloid B-72, contribuiu para um aumento da velocidade após aplicação no provete são de 31,3 %, devido à forma de atuar através do revestimento dos poros. Quando aplicado sobre um provete contaminado com NaCl, aumentou 19,7 %. Poder-se-ia esperar um efeito cumulativo, pela presença de sais juntamente com o consolidante, obtendo desta forma uma velocidade superior, contudo no processo de contaminação e envelhecimento, os danos causados na matriz cerâmica, fissuras e fraturas, afetaram as medições, originando um valor inferior. Após o tratamento de dessalinização, a velocidade de propagação reduz relativamente à medida nos provetes contaminados e consolidados, contudo, os provetes manifestam ainda assim um aumento de 12,7 % comparativamente ao provete são.

Nos provetes em que foi aplicado silicato de etilo, Tegovakon V, o aumento da velocidade no provete são é de apenas 8,0 %, contudo, deve ser tido em conta que estes provetes foram sujeitos a imersão em água desionizada para obtenção de dados para a cromatografia, o que poderá ter removido uma parte considerável do consolidante aplicado. Possibilidade que se reforça, pelo facto de quando aplicado sobre um provete contaminado com NaCl, manifesta um aumento de 21,4 %, ligeiramente superior ao Paraloid B-72. Após o tratamento de dessalinização, apresenta um aumento de 15,0 % comparativamente com o provete são, considerando também as mesmas alterações da matéria cerâmica provocadas no processo de envelhecimento e contaminação, assim como a libertação de sal.

No caso da nano sílica, Nano Estel, esse aumento não atinge valores minimamente relevantes quando aplicado em provetes sãos, apresentando um incremento de velocidade de propagação de ondas longitudinais de 0,4 %, o que poderá estar associado à sua deposição apenas superficial. Após a evaporação do solvente (água desionizada) as partículas de nano sílica agregam-se numa camada superficial [22], assim, o facto de não penetrar na matriz cerâmica explica que a sua presença não se manifeste nas medições de velocidade de propagação das ondas-P. O que se reconfirma nos valores de velocidade das ondas P quando aplicado sobre um provete já contaminado com NaCl, sendo estes valores praticamente idênticos aos do provete somente contaminado com NaCl sem consolidante. Após dessalinização, verificou-se que os valores de velocidade de propagação das ondas-P (2756 m.s⁻¹) são semelhantes aos determinados nos provetes contaminados e dessalinizados sem a aplicação de consolidante (2756 m.s⁻¹).

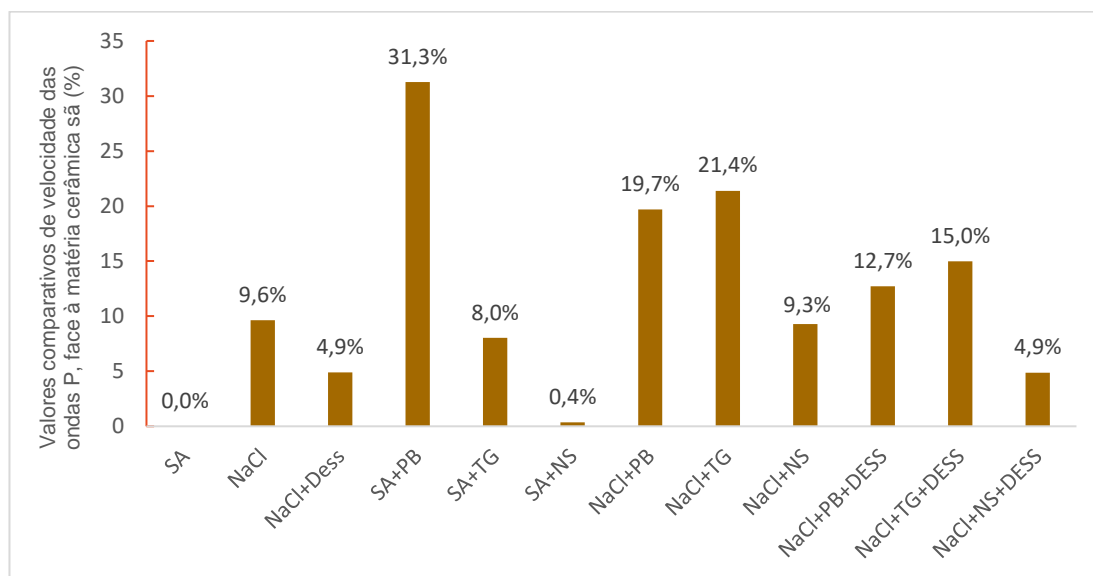


Figura 21 – Valores médios comparativos de velocidade de propagação ultrassónica, face à matéria cerâmica sã.

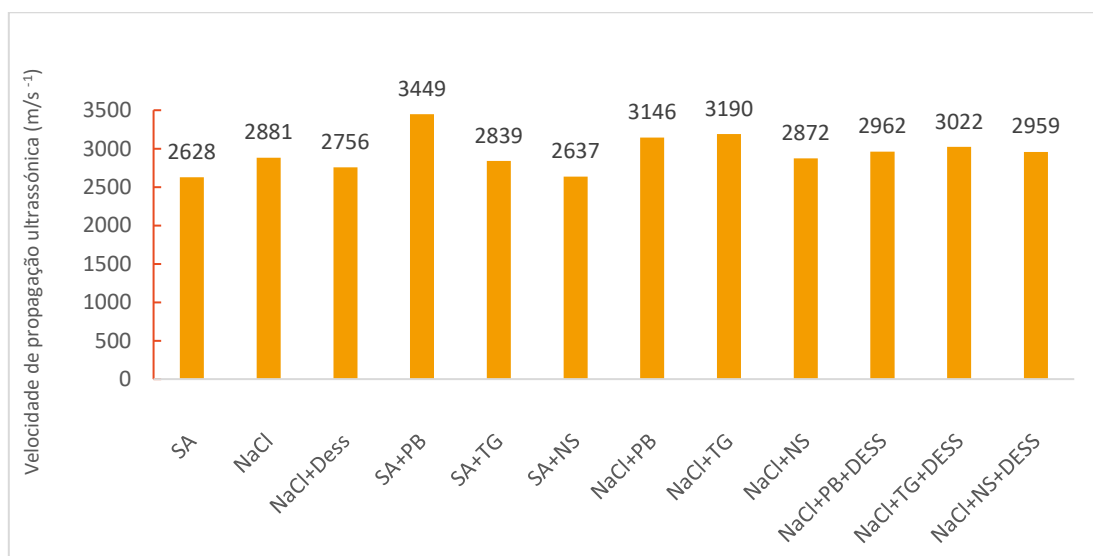


Figura 22 – Valores de Velocidade de propagação de ondas longitudinais.

3.6. Resistência à compressão pontual

Os resultados obtidos por este método analítico encontraram-se também comprometidos pelos danos causados no processo de contaminação salina e envelhecimento térmico (Fig.10), pois as fraturas internas resultantes deste processo influenciam a resistência mecânica da matéria cerâmica.

Cerâmica Arqueológica: estudo comparativo da eficácia de consolidantes aplicados no processo de dessalinização

Através do ensaio realizado foi possível confirmar que a presença de NaCl na matéria cerâmica contribui claramente para a perda de coesão da mesma, existindo uma redução média de 25,5 % de resistência à compressão pontual comparativamente com a cerâmica sã (Fig. 23).

O polímero acrílico, Paraloid B-72, contribuiu para um aumento da resistência mecânica em 17,6 % (Fig. 23) quando aplicado sobre cerâmica sã, o que se explica pela redução da porosidade e permanência do produto na matriz cerâmica. A ação deste produto consolidante, através do revestimento dos poros, explica também que quando aplicado sobre um provete previamente contaminado com sais solúveis, exista um incremento de 30,66 % de resistência em relação ao provete contaminado, pois vai revestir não apenas a matriz cerâmica como também o sal presente na mesma (Fig. 23). Após o processo de dessalinização, o polímero acrílico permitiu um incremento de resistência de cerca de 28 % relativamente ao cenário de cerâmica contaminada com NaCl, sem restituir contudo a resistência inicial da cerâmica sã, o que pode ser explicado pela perda de produto que ocorre no processo de dessalinização, aquando da libertação da película formada no processo de cura.

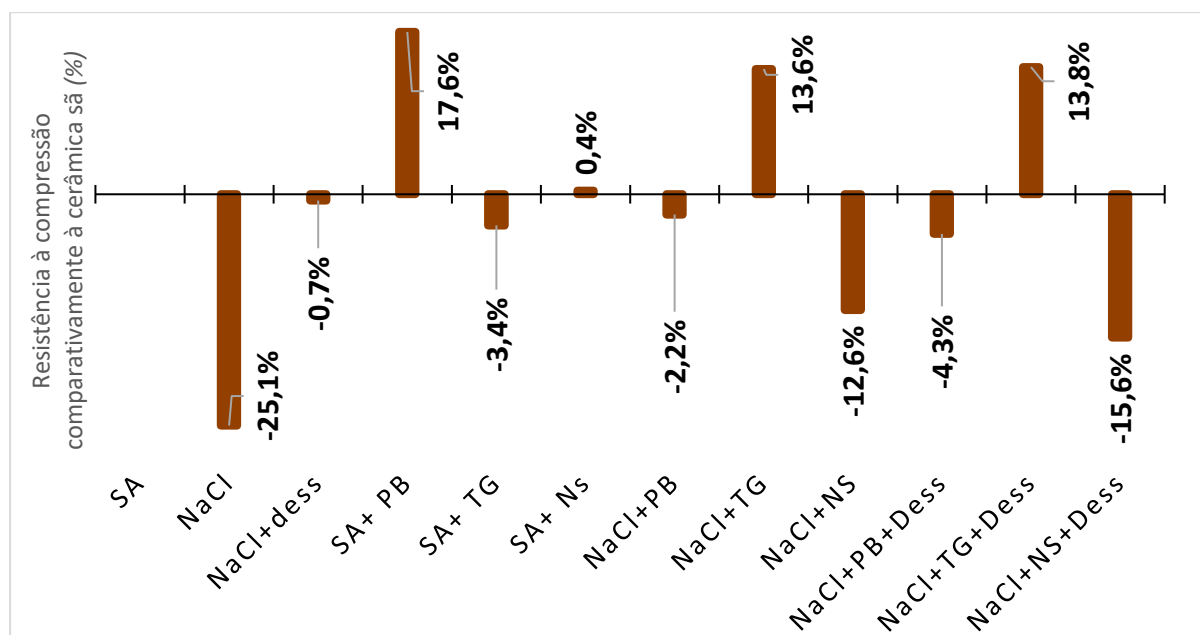


Figura 23 – Valores de resistência à compressão comparativamente à cerâmica sã.

Os provetes sãos consolidados com silicato de etilo, Tegovakon V (Fig. 23) apresentam uma diminuição de valores de resistência mecânica em relação aos provetes sãos (-3,39 %), estes valores podem em parte ser explicados pelo facto dos provetes consolidados com este produto terem sido sujeitos a imersão em água desionizada para obtenção de dados para a cromatografia iónica, o que poderá ter removido uma parte considerável do consolidante aplicado, levando a uma diminuição de valores de resistência mecânica.

Contudo, tal como foi verificado em outros métodos analíticos, quando aplicado sobre provetes contaminados, o silicato de etilo confere um aumento de resistência à compressão pontual na ordem de 52 % face à cerâmica contaminada (Fig.24) e cerca de 14 % mais que os provetes sãos (Fig. 23). Após o processo de dessalinização, os provetes em que foi aplicado este consolidante, apresentam um incremento de resistência mecânica à compressão pontual de cerca de 14 % em relação aos provetes sãos (Fig. 23), o que indicia que após permitir a extração de sal dos provetes, se mantém presente na matriz cerâmica. Os resultados deste produto em termos de manutenção da resistência mecânica distanciam-se consideravelmente dos outros consolidantes estudados, apresentando um desempenho muito superior.

A aplicação de nano-sílica (Nano Estel) nos provetes sãos tal como já evidenciado pelos resultados de velocidade de propagação das ondas longitudinais, praticamente não se fez sentir a nível da resistência mecânica (Figs. 23 e 24). Deve ter-se em conta que a nano-sílica atua a nível superficial sem penetrar

na matriz cerâmica [22], além disso, causou no processo de cura uma desagregação superficial forte. A aplicação deste produto em provetes contaminados com NaCl permitiu um incremento da resistência mecânica face aos valores alcançados nos provetes contaminados com este sal de 1,87 MPa para 2,18 MPa respetivamente (Fig. 24). Após o processo de dessalinização a nano sílica permitiu um incremento de resistência de cerca de 13 % relativamente à cerâmica contaminada com NaCl, sem repor contudo a resistência inicial da cerâmica sã (Fig. 23), o que mais uma vez se justifica pela sua baixa capacidade de penetração na matéria cerâmica.

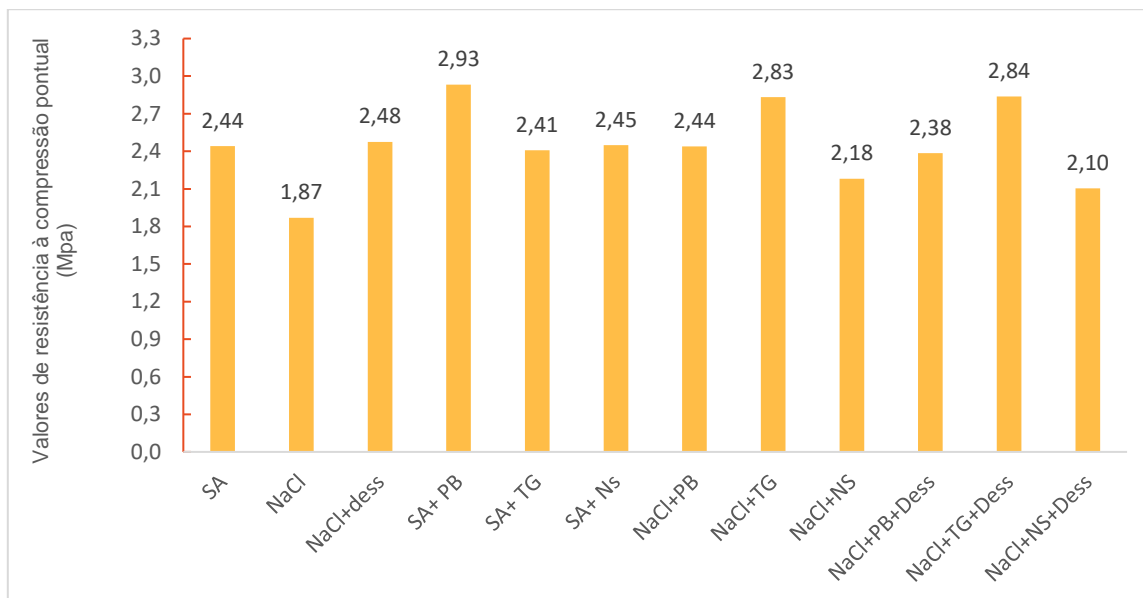


Figura 24 – Valores de resistência à compressão pontual.

3.7. Determinação da coesão superficial (Scotch tape test)

O aumento de massa (g/cm^2) da fita-cola aplicada nos provetes contaminados com NaCl relativamente aos provetes sãos (Figs. 25 e 26) confirma a perda de coesão superficial que ocorre em objetos contaminados, embora este valor se encontre inflacionado pelo sal presente ao nível superficial que também é removido durante o ensaio. Após a extração de sal em cerâmica que não foi sujeita a consolidação, recupera-se alguma da coesão superficial, com valores mais próximos da cerâmica sã (Fig. 25).

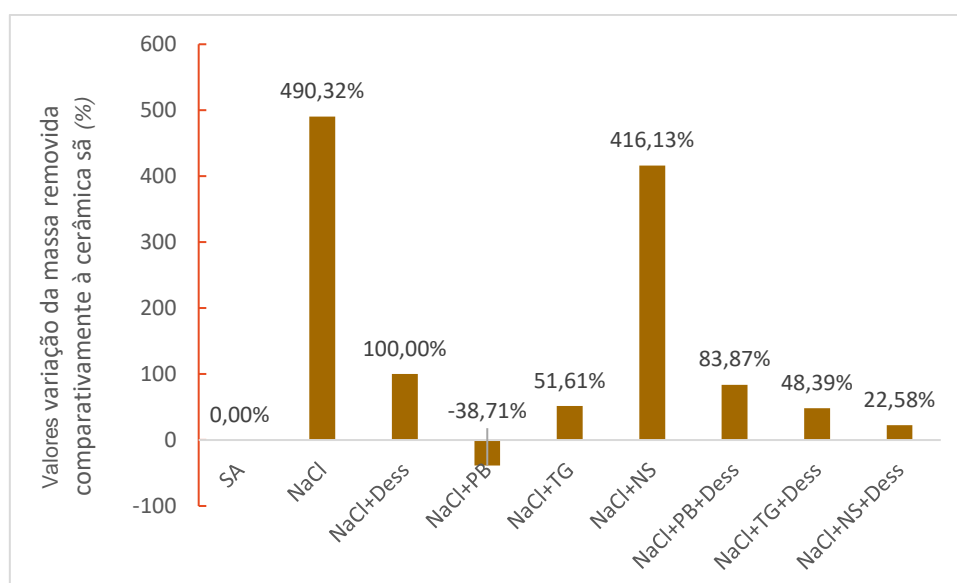


Figura 25 – Valores de variação da massa removida comparativamente à cerâmica sã.

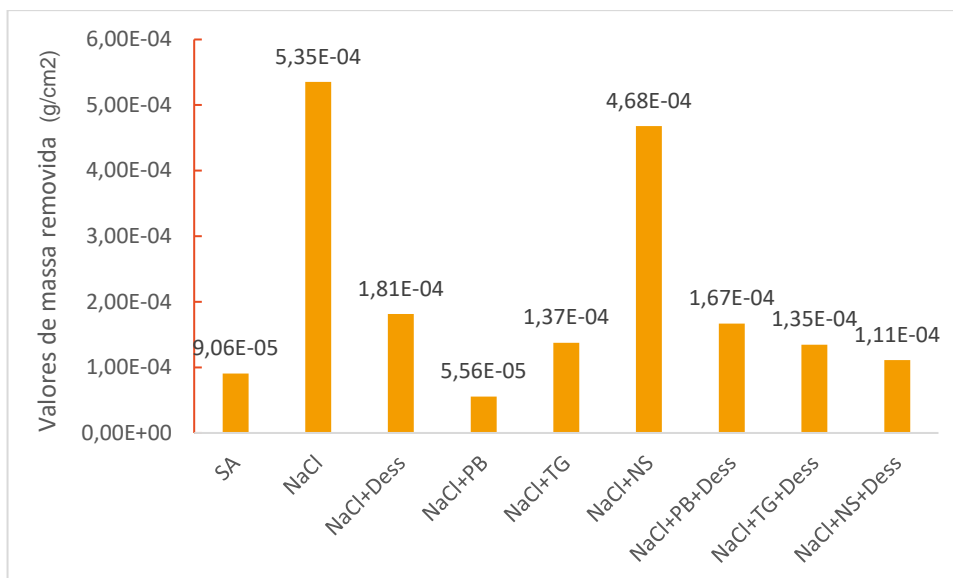


Figura 26 – Valores de massa removida

Após aplicação dos produtos consolidantes sobre cerâmica contaminada, podemos verificar uma considerável diminuição de valores de massa removida no caso do Paraloid B-72 e do Tegovakon V, comparativamente à cerâmica contaminada, manifestando assim o seu papel activo na melhoria da coesão superficial. O Paraloid B-72 apresenta mesmo valores superiores aos da cerâmica sã, precisamente pelo filme superficial que desenvolve no processo de cura. O Tegovakon V apresenta valores muito próximos da cerâmica sã, afirmando mais uma vez o seu comportamento adequado ao objectivo deste estudo. O Nano Estel, devido ao seu comportamento no processo de cura, desenvolvendo eflorescências que vão contribuir para a desagregação superficial, apresenta valores muito elevados de matéria removida da superfície.

Após o processo de dessalinização e secagem dos provetes, existe uma boa recuperação da coesão superficial, com valores ligeiramente diferentes em todos os consolidantes aplicados. Os valores apresentados pelo Paraloid B-72 e Tegovakon V, demonstram que a ação dos consolidantes foi eficaz, embora com resultados diferentes. O silicato de etilo Tegovakon V apresenta os melhores resultados, com valores muito próximos da cerâmica sã. O resultado menos positivo do Paraloid B-72 pode ser justificado pela perda de produto consolidante durante o processo de dessalinização.

Contudo, no caso do Nano Estel, que apresenta a maior variação de massa removida relativamente à cerâmica após consolidação, o resultado é enganador. Neste caso, a redução significativa nos valores de massa removida observada na cerâmica após dessalinização deve-se à degradação da superfície durante a cura do consolidante e o processo de dessalinização. Como a penetração do Nano Estel é muito superficial, o que temos é uma superfície que perdeu bastante matéria cerâmica e por esse motivo se encontra renovada e apresenta uma resistência em termos de coesão superficial idêntica à cerâmica sã, pois a superfície após dessalinização é o resultado de um enorme desgaste e perda de coesão da matéria cerâmica.

3.8. Caracterização colorimétrica

Através da simples observação macroscópica foi possível verificar que a contaminação com NaCl provocou uma evidente redução de luminosidade nos provetes (Fig. 27). Os resultados obtidos na análise de colorimetria efetuada comprovam este facto (Fig. 30).

De um modo geral a aplicação dos consolidantes nos provetes alterou a sua aparência, escurecendo-os e ficando mais alaranjados (Fig. 28). Apesar de os consolidantes aplicados serem incolores e transparentes, o facto de estes preencherem os poros da cerâmica anteriormente preenchidos com ar, fez com que o índice de refração seja diferente e resulte na alteração de cor.

A alteração mais evidente aconteceu com o silicato de etilo, Tegovakon V, sendo o polímero acrílico, Paraloid B-72, o que menos alterou neste sentido (Fig. 28). No caso da Nano-sílica, Nano Estel, também ocorreu um evidente escurecimento dos provetes, uma vez que este consolidante atua essencialmente à superfície e a alteração de cor será tanto maior quanto maior for a concentração do produto consolidante à superfície.

Após a conclusão do processo de dessalinização e secagem dos provetes até massa constante, foi possível recuperar no caso do Paraloid B-72 e Tegovakon uma cor muito próxima do original (Fig. 29), o que já não aconteceu no caso do Nano Estel, conforme se pode verificar no resultado apresentado na Figura 30.

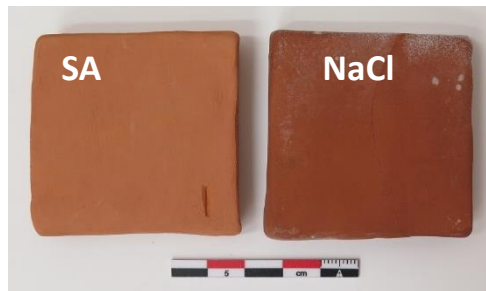


Figura 27 – Diferença entre provete são (esquerda) e contaminado com NaCl (direita).



Figura 28 - Provede de cerâmica sã e provedes sãos consolidados com Nano Estel, Paraloid B-72 e Tegovakon V (da esquerda para a direita).

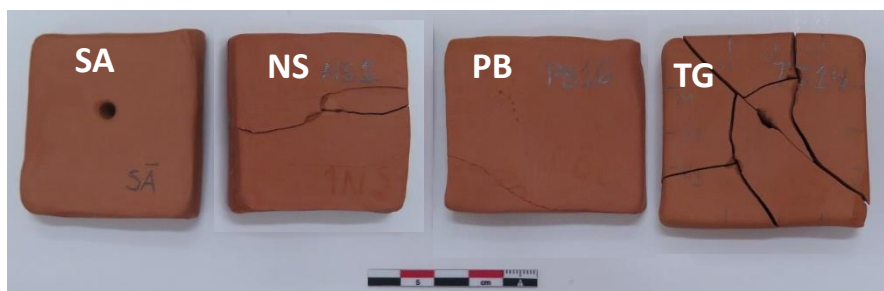


Figura 29 – Provede de cerâmica sã e provedes contaminados, consolidados com Nano Estel, Paraloid B-72 e Tegovakon V e posteriormente dessalinizados.



Figura 30 – Variação média de cor nos provetes.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Perante um cenário de cerâmica em avançado estado de degradação contaminada com sais solúveis e a necessidade absoluta de uma intervenção de dessalinização realizada através de banho de imersão, o consolidante tem um papel determinante para o sucesso deste procedimento de conservação de objetos arqueológicos, pois o banho aquoso por si só pode danificar ainda mais esse património.

A consolidação é uma ação definitiva, não reversível, contudo neste contexto perante a hipótese de perda total de um objeto, é perfeitamente aceitável que a mesma se faça de modo abrangente, ou seja, por imersão.

Este estudo teve como objetivo principal, conhecer o comportamento dos consolidantes durante e após este processo de tratamento da cerâmica contaminada com sais e comparar o desempenho dos 3 consolidantes comerciais frequentemente utilizados pelos conservadores em áreas equiparadas da conservação, no que diz respeito à resistência mecânica de cerâmica porosa.

Ao longo do trabalho desenvolvido foi possível confirmar a ação destruidora da presença de sais solúveis na pasta cerâmica e a variedade de danos que estes pode causar, incidindo sobre o caso particular do cloreto de sódio.

Do mesmo modo, confirmou-se que a presença de consolidante neste processo não é impeditiva nem compromete a eficácia da extração de sais solúveis por banho de imersão, o que vai ao encontro da bibliografia consultada.

Contudo, foi verificado que a consolidação de cerâmica porosa contaminada com NaCl pode no processo de cura do consolidante, intensificar a degradação causada pela presença dos sais solúveis pela ação de evaporação do solvente, sobretudo no caso do Nano Estel.

Principalmente por este motivo, mas também pelos resultados relativos à resistência mecânica, a dispersão aquosa de sílica coloidal nano estruturada, Nano Estel® (CTS, Europe), embora possa ser um produto adequado ao substrato cerâmico em termos de consolidação, não demonstrou ser o produto indicado para um processo de dessalinização.

O polímero acrílico, Paraloid B-72® (Rohm and Haas), que se encontra bastante estudado neste âmbito da dessalinização e é frequentemente utilizado em processos semelhantes, por ser facilmente

adquirido, preparado e também por ser um produto habitualmente presente em laboratórios de conservação, não demonstrou ser o produto ideal para utilizar no processo de dessalinização. A sua concentração a 10 % em acetona, que foi estabelecida para garantir os mesmos resultados analíticos em termos de caracterização mineralógica da cerâmica (seguindo o estudo referido [20]) poderá ter comprometido a sua eficácia, impedido a penetração no substrato cerâmico. Seria pertinente num estudo futuro realizar ensaios com diferentes concentrações, verificando se o comportamento relativo à água do banho e ao desenvolvimento da película é equivalente.

O silicato de etilo, Tegovakon® V (BIU, Internacional Lda), apresentou os melhores resultados em termos de conservação da resistência mecânica e restituição do aspecto cromático superficial. Manifesta na maioria dos ensaios efectuados, resultados coerentes nas diferentes fases do procedimento experimental. Apesar de necessitar de um tempo de cura elevado e de condições laboratoriais mais exigentes, não danifica os objectos durante o processo de cura e restitui a resistência mecânica que permite posteriormente ao processo de dessalinização, desenvolver sem risco uma intervenção de conservação integralmente, permitindo integrações volumétricas e exposição dos objectos em suportes apropriados.

Os aspetos que distinguem os três consolidantes comerciais de forma mais clara encontram-se salientados na tabela 3.

Finalizado o estudo proposto, acredito que seria importante dar continuidade ao mesmo no futuro, abordando uma possível aplicação da nano sílica de forma mais adaptada à dessalinização, analisando outras variáveis de aplicação.

Do mesmo modo, o comportamento dos consolidantes após aplicação em cerâmica contaminada poderia ser abordado com diferentes sais para compreender a sua real ação na conservação de objetos com esta forma de degradação.

Tabela 3 - Comparação do desempenho dos três consolidantes nos ensaios efetuados

	Tempo de cura	Toxicidade	Danos no processo de cura em cerâmica contaminada com sais	Eficácia do processo de dessalinização	Resistência mecânica após a dessalinização	Alteração cromática após dessalinização
Paraloid B72	☺☺☺ 24/48 horas	☹	☺☺☺	☺☺	☹	☺☺
Tegovakon V	☹ ±15/20 dias	☹	☺☺	☺☺	☺☺☺	☺☺
Nano Estel	☺☺ 3/4 dias	☺☺☺	☹	☺☺	☹☹	☺
☺☺☺ Muito Positivo ☺☺ Positivo ☺ Normal ☹ Negativo						

5. BIBLIOGRAFIA

1. **Moliner, Begonã Carrascosa (2009).** *La conservation y restauration de objetos cerámicos arqueológicos.* Madrid. S.A. Editorial Tecnos. Grupo Anaya : Varoprinter.
2. **Paterakis, Alice Boccia e Steiger, Michael (2015).** *Salt efflorescence on pottery in the Athenian Agora: A closer look.* Studies in Conservation, Vol. 60, Iss. 3.
3. **Paterakis, Alice Boccia (1999).** *Those evasive salt crystals.* Triennial meeting (12th), Lyon, 29 August - 3 September 1999: preprints. Vol. 2, pp. 799-802. London : James and James (Science Publishers).
4. **Charola, A. E. e Nunberg, S. (2000).** *Salts in ceramics bodies II: deterioration due to minimal changes in relative humidity.* INTERNATIONAL JOURNAL FOR RESTORATION OF BUILDINGS AND MONUMENTS, Vol. 7, pp. 131-146.
5. **Bromblet, Ph., et al. (2011).** *Toward an optimization of the specifications for water bath.* Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures. pp. 397-404.. I. Ioannou & M. Theodoridou. Limassol, Cyprus.
6. **Sawdy, A., Heritage, A. e Pel, L. (2008)** *A review of salt transport in porous media, assessment methods and salt reduction treatments.* Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures. pp. 1-27. Copenhagen : Technical University of Denmark.
7. **Paterakis, Alice Boccia (1995).** *Efflorescence testing on pottery.* TECHNA. The ceramics cultural heritage : proceedings of the international symposium. pp. 661-668. 8 CIMTEC-World ceramics congress and forum on new materials Florence, Italy.
8. **Jang, Sungyoon, et al (2013).** *Desalination characteristics for ceramics excavated from Taean shipwreck, Korea.* Journal of Cultural Heritage, Vol. 14, pp. 229-237. Elsevier.
9. **Charola, A. E., Nunberg, S. e Freedland, J. (2000).** *Salts in Ceramic Bodies I: Introducing Salts into Ceramics.* INTERNATIONAL JOURNAL FOR RESTORATION OF BUILDINGS AND MONUMENTS, Vol. 7, pp. 117-146.
10. **Barbara Lubelli, Rob P. J. van Hees and Caspar J. W. P. Groot (2006).** *The Effect of Environmental Conditions on Sodium Chloride Damage: A Step in the Development of an Effective Weathering Test.* Studies in conservation, Vol. 51, pp. 41-56.
11. **Unruh, Julie (2001).** *A revised endpoint for ceramics desalination at the archaeological site of Gordion, Turkey.* Studies in Conservation, Vol. 46, pp. 81-92. JSTOR.
12. **Beaubien, Harriet F. (1999).** *Desalination parameters for Harappan ceramics, part. 2.* AIC American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Vol. 6, pp. 78-93.
13. **Charola, A. Elena, Freedland, Joshua e Centeno, Silvia A. (2001).** *Salts in ceramic bodies IV: considerations on desalination.* INTERNATIONAL JOURNAL FOR RESTORATION OF BUILDINGS AND MONUMENTS, Vol. 7, pp. 161-174.
14. **Paterakis, Alice Boccia (1998).** *The Desalination of Consolidated Ceramics.* Institute of Arts and Design ICOM Committee for Conservation. Filand : EVTEK - Institute of Arts and Design, Department of Conservation Studies, Glass, Ceramics and Related Materials. pp. 144-153.

15. **Siegesmund, Siegfried e Snethlage, Rolf. (2011).** *Stone in Architecture - Properties, Durability.* Berlin: Springer.
16. **Montana, Giuseppe, et al (2014)** *Different methods for soluble salt removal tested on late-Roman cooking ware from a submarine excavation at the island of Pantelleria.* Journal of Culture Heritage, Vol. 15, pp. 403-413. Elsevier.
17. **Charola, A. E. e Freedland, J (2001).** *Salts in Ceramic Bodies III: An Experimental Study on Desalination.* INTERNATIONAL JOURNAL FOR RESTORATION OF BUILDINGS AND MONUMENTS, Vol. 7 pp. 147–160.
18. **Paterakis, Alice Boccia (1992).** *The consolidation and desalination of ceramic impregnated with sodium sulphate.* MRS Materials Research Society. Materials Issues in Art and Archaeology III. San Francisco, California : Vol. 267, pp. 1071-1076.
19. **Paterakis, Alice Boccia e Nunberg, Sarah (1996).** *The stabilization of archaeological pottery in an excavation study collection through relative humidity control and through desalination.* International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. The desalination of porous materials: 7th study day of the SFIC, Poitiers, 9-10 May 1996. pp. 137-143.
20. **Santos, Maria Margarida (2011).** *Cerâmica Arqueológica, estudo comparativo da eficácia inicial de dois consolidantes – polímero acrílico e silicato de etilo.* Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa : FCT.
21. **Paterakis, Alice Boccia (1993).** *The consolidation and desalination of ceramic impregnated with calcium acetate.* ICOM Triennial meeting (10th), Washington, DC, 22-27 August 1993. pp. 704-708. ICOM. Washington.
22. **Borsoi, Giovanni, Veiga, Maria do Rosário e Silva, António Santos (2013).** *Effect of nanostructured lime-based and silica based products on the consolidation of historical renders.* 3rd Historic Mortars Conference. pp. 1-8. Glasgow.
23. **Koob, Stephen P. (1986).** *The use of Paraloid B-72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials.* International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Studies in conservation, Vol. 31, pp. 7-14.
24. **Lorenzi, Andrea, et al. (2011)** *Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for.* Journal of Cultural Heritage, Vol. 12, pp. 256-363.
25. **IPQ (2001).** Métodos de ensaio para pedra natural - Determinação da resistência à cristalização de sais EN 12370. *Norma Portuguesa.* Lisboa : Instituto Português da Qualidade.
26. **ICOMOS-ISCS (2008).** *Illustrated glossary on stone deterioration patterns.* Champigny/Marne, France : ICOMOS - International Scientific Committee for Stone (ISCS).
27. **IPQ (2001).** Métodos de ensaio para pedra natural - Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta EN1936. Lisboa : Instituto Português da Qualidade.
28. **IPQ (2000).** Métodos de ensaio para pedra natural - Determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade EN1925. Lisboa : Instituto Português da Qualidade.
29. **Drdácky, Milos, et al. (2012).** *Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces.,* Materials and Structures, pp. 505-520.

30. **Holbrow, Katherine A., Kaplan, Emily e Beaubien, Harriet F. (1995).** *Desalination Parameters for Harappan Ceramics*. AIC American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1995, Objects Specialty Group Postprints, Vol. 3, pp. 70-76. Washington.
31. **Paterakis, Alice Boccia e Nunberg, Sarah (1996).** *The stabilization of archaeological pottery in an excavation study collection through relative humidity control and through desalination*. SFIC, 1996. 7 Journées d'études de la SFIC. pp. 137-145. Paris.

6. ANEXOS

Anexo I - Fichas técnicas dos produtos

ROHM&HAAS

PARALOID™ B-72 100% Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin

Description

PARALOID B-72 general-purpose thermoplastic acrylic resin is similar to PARALOID B-66 acrylic resin but capable of forming softer films. The approximate hardness (KHN) is 10-11 compared to 12-13 for PARALOID B-66 resin.

PARALOID B-72 acrylic resin is unique in possessing a high tolerance for ethanol. The property allows its use in applications not tolerant of strong solvents. The alcohol dispersions may be cloudy or milky. However, they form clear, coherent films.

PARALOID B-72 has low reactivity with sensitive phosphorescent and luminescent pigments to produce stable, durable, non-yellowing coatings. It is compatible with vinyls, cellulose, chlorinated rubbers, and silicones. It is well suited for white and metallic aerosols, clear coatings for wood, nitrocellulose modified coatings for general product finishing, pigment dispersion (fluorescent), flexographic printing inks, and gravure plastic coatings.

Solubility

Information about the solvent compatibility of PARALOID B-72 acrylic resin can be found in Rohm and Haas brochure 82A114—*PARALOID Solid Grade Resins, Solvent Selection Chart*.

Typical Properties

These properties are typical but do not constitute specifications.

Physical Form	Pellets
Bulk Density, 25°C, lb/gal	9.6
Solubility Parameter	9.3
Tg (°C)	40
Ultimate Hardness of Clear Films, KHN	10 to 11
Chemical Composition	EMA Copolymer

Properties in White Lacquers¹

Tukon Hardness		Whiteness		Cross Hatch ³	
30 min. at 180°F	2.9	(K color low numbers best)		30 min. at 180°F	0
30 min. at 300°F	12.1	30 min. at 300°F	7.7	30 min. at 300°F	0
		16 hrs. at 350°F	11.8		
Pencil Hardness		Flexibility ² , 1/8, 1/4, 1/2		Mustard Staining	
30 min. at 180°F	H	inch mandrels		(30 minute exposure)	
30 min. at 300°F	H	30 min. at 180°F	0, 0, 0	30 min. at 180°F	Light
		30 min. at 300°F	4, 3, 2	30 min. at 300°F	Light
Gloss, 20°		Printing, 2 psi for		Gasoline Resistance	
30 min. at 180°F	77	1 hour at 140°F		(15 minute exposure)	
30 min. at 300°F	76	30 min. at 180°F	V. Heavy	30 min. at 180°F	Wipes Off
		30 min. at 300°F	Moderate	30 min. at 300°F	Wipes Off
Gloss, 60°		Knife Adhesion		Spray Conditions	
30 min. at 180°F	93	30 min. at 180°F	Very Good	Viscosity, No. 4 Ford Cup, sec. 15	
30 min. at 300°F	92	30 min. at 300°F	Very Good	Solids Content, %	25.0

Note: Drying the coatings at 300°F for 30 minutes simulates final properties of the resin.

¹The white lacquers were formulated at a titanium dioxide/binder ratio (solids basis) of 30/70. The properties were determined after coatings were sprayed on Bonderite 1000.

²The degree of cracking at the bend over each mandrel is rated on a 0 (no failure) to 10 (complete flaking) scale.

³The degree of flaking at the scribed cross hatch is rated on a 0 (no failure) to 5 (complete lift off) scale.

Additional Information

PARALOID B-65 is supplied in a powder form that is easily dissolved in aromatic hydrocarbons as well as a variety of esters and ketones.

The product detailed in this bulletin is supplied from our manufacturing facility in Louisville, Kentucky, USA with conformance to the requirements of ISO 9002 or to local equivalent quality protocols ensures consistently high standards, immaterial of the source, although the pack size and method of packaging may differ.

This product is available in Asia Pacific through Wilbur Ellis Co./Connell Bros. Co.

Safe Handling Information

Rohm and Haas Material Safety Data Sheets (MSDS) contain pertinent information that you may need to protect your employees and customers against any known health or safety hazards associated with our products. Rohm and Haas Company recommends that you have your local Rohm and Haas technical representatives supply you with MSDS on all our products before using them in your facilities. We also suggest that you contact the suppliers of other materials recommended for use with our products for appropriate health and safety regulations before use.

Chemical Registration

Many countries within the Asia-Pacific region require the registration of chemicals, either imported or produced locally, prior to their commercial use. Violation of these regulations may lead to substantial penalties imposed upon the user, the importer or manufacturer, and/or cessation of supply. It is in your interests to ensure that all chemicals used by you are registered. Rohm and Haas Company does not supply unregistered products unless permitted under limited sampling procedures as a precursor to registration.

Rohm and Haas Company makes no warranties, either expressed or implied, as to the accuracy or appropriateness of this data and expressly excludes any liability upon Rohm and Haas arising out of its use. We recommend that the prospective users determine for themselves the suitability of Rohm and Haas' materials and suggestions for any use prior to their adoption.

Suggestions for use of our products or the inclusion of descriptive material from patents and the citation of specific patents in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as permission or license to use any patents of the Rohm and Haas Company. Material Safety Data Sheets outlining the hazards and handling methods for our products are available on request.

ACRYSOL, AVANSE, ELASTENE, FASTRACK, KATHON, LUCIDENE, MAINCOTE, OROTAN, PARALOID, PRIMAL, ROCIMA, ROPAQUE, ROSHIELD and WIKOLITH are trademarks of Rohm and Haas Company, or of its subsidiaries or affiliates. RHOPLEX and TAMOL are intended to designate goods sold in North and South America; the same goods may be sold in other countries generally under other company trademark designations.

All other trademarks shown in this bulletin are the property of the respective manufacturers or agents.

ROHM:HAAS 

©Rohm and Haas, 2007 All rights reserved.

February 2007



BIU
INTERNACIONAL

Consultoria e Comércio, Lda.

Contribuinte N.º 502 680 934 • Capital Social: 10.000€
Cons. Reg. Com. de Vila Franca de Xira n.º 2446

TEGOVAKON®

ETILORTOSILICATO PARA CONSOLIDAÇÃO DE MATERIAIS MINERAIS DESAGREGADOS

Os agentes consolidantes **TEGOVAKON®** são sistemas monocomponentes, prontos para aplicação, à base de ester de silício e metilsiloxano com efeito consolidante (**TEGOVAKON® V**) e hidrofugante (**TEGOVAKON® T**).

Aplica-se preferencialmente sobre pedras deterioradas, betão e tijolos com desprendimentos arenosos e juntas estragadas.

FORMA DE UTILIZAÇÃO:

Agente consolidante **TEGOVAKON® V**

Agente consolidante **TEGOVAKON® T**

Conteúdo de compostos siliciorgânicos

> 75 % do peso (referido ao ortosilicato)

> 75 % do peso (referido ao ortosilicato e

metilsiloxano)

Desprendimento mínimo de gel:
(matéria activa) seco até peso
constante (20 °C, 60 % de H.R.)

aprox. 34 % do peso

aprox. 38 % do peso

Densidade a 25 °C:

0.93 a 0.97 g/cm³

0.92 a 0.96 g/cm³

Ponto de inflamação (DIN 53213): 13 °C / 6 °C

Cor:

incolor (ligeiramente amarelo por vezes)

ARMAZENAMENTO:

Os agentes consolidantes **TEGOVAKON®** podem armazenar-se durante 6 meses, nos recipientes fechados e protegidos contra a humidade assim como a temperaturas não superiores a 30 °C.

ARMAZENAGEM E PROTECÇÃO LABORAL:

Símbolo: F + Xn idem

Normas

Classificação segundo as normas para líquidos inflamáveis.

Rua Gil Vicente n.º - Arcena P-2615-223 Alverca do Ribatejo - Portugal

Telm. +351 963 056 234 | Tel. +351 219 578 888 | Fax. +351 219 578 890 | e-mail: info@biu.pt | www.biu.pt



BIU
INTERNACIONAL

Consultoria e Comércio, Lda.

Contribuinte N.º 502 680 934 • Capital Social: 10.000€
Cons. Reg. Com. de Vila Franca de Xira n.º 2446

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO:

Antes de aplicar o consolidante **TEGOVAKON®** deve determinar-se o grau de deterioração e de sujidade decidindo-se se precisa de uma consolidação prévia antes do processo de limpeza. Em qualquer caso, é necessário uma limpeza prévia profunda das superfícies, mediante jacto de vapor ou água. Em caso de utilizar detergentes químicos, dever-se-á procurar eliminar os restos de detergente e do agente humectante, mediante uma lavagem posterior com abundante água, porque de contrário podem-se produzir descolorações parciais.

Se o fundo está muito deteriorado e primeiro precisa de uma consolidação do material residual, recomendamos um tratamento prévio com o consolidante **TEGOVAKON® V**. Uma vez endurecida a superfície, pode iniciar-se a limpeza atrás descrita.

Deve-se ter em conta o seguinte:

- As superfícies a tratar devem ser absorventes, estejam secas e limpas (antes do tratamento é preciso eliminar-se as crostas de sujidade, as algas e os musgos, assim como as eflorescências salinas).
- Proteger os vidros, as janelas e portas, assim como os materiais sensíveis aos solventes, tais como por exemplo, as juntas elásticas, contra os salpicos do agente consolidante.
- Tapar as plantas que se encontram na área de aplicação do produto.
- As superfícies recentemente restauradas devem endurecer primeiro.
- Eliminar todas as camadas de tintas antigas.
- Eliminar a presença de humidade ascensional nas paredes a tratar mediante a aplicação de uma barreira horizontal, por exemplo, mediante a injeção à pressão de **CAPILASIL**.

O tratamento mais eficaz obtém-se mediante a aplicação em cortina do consolidante sobre a superfície, até à saturação.

Poder-se-á também aplicar o referido produto por pulverização, (5-10 cm).

A aplicação com um rolo de pele de cordeiro, por exemplo, também é possível, se a camada aplicada for suficientemente regular.

Quando as superfícies estão fortemente deterioradas, recomenda-se repetir a aplicação, após a evaporação vez o solvente evaporado.

A aplicação do **TEGOVAKON®** também pode efectuar-se por vazio, imersão ou injeção, assim como por meio de compressas.

Para impregnar as zonas consolidantes com **TEGOVAKON® V**, o que recomendamos para proteger de forma eficaz as superfícies contra a posterior penetração de humidade, deve prestar-se atenção a que, o solvente aplicado no tratamento de consolidação precedente se tenha evaporado, para que haja tempo a reconstituir-se o necessário poder de absorção do suporte, para a posterior impregnação.

Rua Gil Vicente n.º6 - Arcena P-2615-223 Alcabala do Ribatejo - Portugal

Telm. +351 963 056 234 | Tel. +351 219 578 888 | Fax. +351 219 578 890 | e-mail: info@biu.pt | www.biu.pt



BIU
INTERNACIONAL

Consultoria e Comércio, Lda.

Contribuinte N.º 932 680 934 • Capital Social: 10.000€
Cons. Reg. Com. de Vila Franca de Xira n.º 2446

As temperaturas exteriores adequadas para a aplicação de **TEGOVAKON®** situam-se entre os 10 e 25 °C; as temperaturas abaixo de 0 °C são desaconselháveis.

EMBALAGEM:

Recipientes Standard de 1 l, 5 l e 25 l.

Tambores não retornáveis, de 190 kg (200 l), envernizados no interior.

PROPRIEDADES E EFEITO:

Por meio do seu efeito consolidante, **TEGOVAKON®** recuperará a capacidade sustentadora dos materiais onde se aplica, recompondo a estrutura mineral dos mesmos. Os agentes consolidantes são absorvidos por efeito capilar, de modo que podem operar também nas camadas mais profundas do material.

TEGOVAKON® reduz a difusão de água aos valores de uma pedra sã, de modo que a transpirabilidade dos suportes tratados pode-se comparar à das zonas não deterioradas. As superfícies tratadas conservam o seu aspecto natural, de modo que normalmente não se produzem alterações visuais.

Recomenda-se, não obstante, tratar sempre toda a superfície para assegurar que esta tenha uma aparência óptica uniforme. Com o objectivo de se conseguir a máxima segurança na sua aplicação, recomenda-se tratar primeiramente uma pequena superfície de teste, para verificar se se produzem mudanças de cor.

Depois de uma aplicação de **TEGOVAKON® V**, recomendamos efectuar uma hidrofugação com uma solução à base de **TEGOSIVIN HL** (Aguasil), pronto a usar, para evitar que possa penetrar a chuva e, com ela, as substâncias nocivas que leva dissolvida.

Se se aplica o agente consolidante **TEGOVAKON® T**, não é preciso nenhuma hidrofugação posterior, já que este produto possui um efeito hidrófobo adicional. Apesar disso, em muitos casos, será necessário dar preferência ao agente consolidante **TEGOVAKON® V**, sobretudo naqueles casos onde existe uma deteriorização importante, o que implica a necessidade de várias aplicações do agente consolidante.

TEGOVAKON® V deve aplicar-se também, quando, depois da consolidação, se efectuem reparações da pedra ou engastes em cor.

As principais características dos consolidantes **TEGOVAKON®**:

- Efeito consolidante
- Monocomponente
- Substâncias activas compatíveis com os materiais de construção.
- Elevado poder de penetração.
- Seco ao tacto.
- Resistente à intempérie
- Conservação da respirabilidade.
- Normalmente não se produz nenhuma alteração óptica das superfícies tratadas.

Rua Gil Vicente n.º4 - Arcena P-2615-223 Alverca do Ribatejo - Portugal

Telm. +351 963 056 234 | Tel. +351 219 578 888 | Fax. +351 219 578 890 | e-mail: info@biu.pt | www.biu.pt



BIU
INTERNACIONAL

Consultoria e Comércio, Lda.

Contribuinte N.º 502 680 934 • Capital Social: 10.000€
Cons. Reg. Com. de Vila Franca de Xira n.º 2446

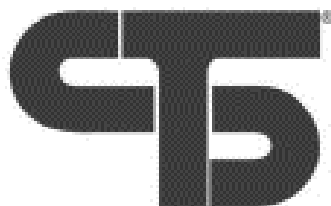
- Boa aceitabilidade de tintas nas superfícies tratadas com **TEGOVAKON® V** (no caso de **TEGOVAKON® T** só de sistemas à base de solventes).

A profundidade de penetração do agente consolidante **TEGOVAKON®** depende do poder absorvente do suporte, da quantidade de material aplicado e do método de aplicação. Para calcular o consumo exacto e o grau de distribuição obtido, aconselhamos aplicar o produto, primeiramente, numa superfície de teste. Nos materiais habituais, podemos contar com um consumo de 0.5 a 1.5 l/m², mas em alguns casos estas quantidades poderão ser maiores. Recomendamos uma leitura atenta das nossas indicações para evitar qualquer dano possível. Esta informação dá-se segundo os nossos últimos conhecimentos, e sem compromisso algum da nossa parte. Tão pouco nos responsabilizamos nos casos de falta de consulta. Esta ficha técnica perde a validade ao ser substituída por outra.

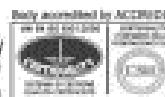


Rua Gil Vicente n.º4 - Arcena P-2615-223 Alverca do Ribatejo - Portugal

Telm. +351 963 056 234 | Tel. +351 219 578 888 | Fax. +351 219 578 890 | e-mail: info@biu.pt | www.biu.pt



C.T.S. S.R.L.
Via Piave, 20/22 - 36077 Altavilla Vicentina (VI) - Italy
Tel. +39 0444 349088 - Fax +39 0444 349039
www.ctseurope.com - cts.italia@ctseurope.com



Milano
Via AT Delta 1-20/22
Tel. +39 02 749223
Fax +39 02 749223
cts.milano@ctseurope.com

Firenze
Via C. Galvani 14-50127
Tel. +39 055 249214
Fax +39 055 249215
cts.firenze@ctseurope.com

Roma
Via O. Farini 28-00193
Tel. +39 06 8000771
Fax +39 06 8000772
cts.roma@ctseurope.com

Napoli
Via dei Pappi 28-80131-80132
Tel. +39 081 768017
Fax +39 081 768018
cts.napoli@ctseurope.com

N a n o E S T E L

CONSOLIDANT AND FIXATIVE PRODUCT FOR NATURAL STONE,
BRICK, TERRACOTTA, MORTARS AND PLASTERS

PROPERTIES

Nano ESTEL is a colloidal aqueous dispersion of nano-sized silica, around 10-20 nm. These dimensions are smaller than those of acrylic microemulsions (40-50 nm), and those of nanolime (200 nm).

It presents itself as a very fluid liquid, although it has a dry residue of 30%, and being stabilized with Sodium Hydroxide (NaOH <0.5%) it has an alkaline pH (pH = 9.8 to 10.4).

Because of the water evaporation, the particles bind among themselves forming a silica gel, similarly to what happens for ethyl silicate, and thus determining the consolidating effect.

ADVANTAGES

Compared to **ESTEL 1000** ethyl silicate, the silica dispersion can be applied in humid environments, and presents a reduced setting time (3-4 days).

Being an aqueous dispersion, **Nano ESTEL** is not flammable and has no symbols of toxicity, with a consequent reduction of the risk factors in laboratories and on site, and the reduction of transport and storage costs.

Unlike alkaline silicates it does not cause the formation of damaging secondary by-products (with sodium and potassium silicates, soda and potash are formed respectively, which carbonate in contact with air forming soluble salts).

Because of the nature of the formed silica gel, the reduction of permeability to water vapour is minimal.

The consolidating action due to the formation of silica allows the use of **Nano ESTEL** also as a binder of inert materials for the production of mortars for small fillings, or with pigments, obtaining a matt and chemically stable surface.

LIMITS

The penetration capability is reduced compared to ethyl silicate, and the level of the consolidating power is still being studied. Also the durability of the mortars thus obtained is to be evaluated.

USE

Nano ESTEL is a concentrated product, at 30% of dry residue, to be diluted with 1-2 parts of demineralized water, thus bringing the percentage of active material to 10-15%. It is recommended to perform some tests to determine the exact dilution ratio, which may be different from that indicated, depending on the support and the effect to be obtained.

The surface must be cleaned and cured of any salt efflorescence.

The atmospheric temperature and the temperature of the treated surfaces must be between 5°C and 35°C. Below 5°C, the reaction does not take place.

The product can be applied also in the presence of high values of humidity, or even on wet surfaces (even if this makes penetration difficult).



C.T.S. S.R.L.
Via Piave, 20/22 - 36077 Altavilla Vicentina (VI) - Italy
Tel. +39 0444 349088 - Fax +39 0444 349039
www.ctseurope.com - cts.italia@ctseurope.com



Italy	France	Spain	Spain
Via L. Steno, 1 - 20125 Tel. +39 02 0749223 Fax +39 02 0749223 cts.italia@ctseurope.com	Via L. Steno, 14 - 81121 Tel. +39 081 246214 Fax +39 081 246215 cts.italia@ctseurope.com	Via O. Parodi, 26 - 30100 Tel. +39 049 8320773 Fax +39 049 8320761 cts.italia@ctseurope.com	Via San Pietro, 22-044 - 30142 Tel. +39 041 7502711 Fax +39 041 7502718 cts.italia@ctseurope.com

Nano ESTEL can be applied by dipping, using a brush or by spraying with low-pressure sprayers, and finally injected via syringe into the fissures.

Its reaction is completed after about **three to four days** with ambient temperature of 20°C approx. To speed up the setting, ethyl alcohol or Solvanol are applied before, then **Nano ESTEL** diluted in demineralized water.

Due to the heterogeneity of existing materials, it is indispensable to carry out preliminary tests on a sample of material that one wants to treat so as to be able to verify:

- the degree of the consolidating effect that you get;
- the amount of material to be used;
- the absence of colour variations on the treated stone.

WARNINGS

The gelatinization of **Nano ESTEL** can be obtained with one of the following systems:

- with water evaporation (normal method)
- changing the pH (for example mixed with lime it cements suddenly)
- mixing it with water soluble solvents (alcohol, acetone)
- adding a salt (method not recommended for the restoration field)

It is therefore necessary to evaluate the influence of these parameters before applying the product. In case of overdose you can remove the excess, before hardening, with swabs soaked in dematerialized water.

Since the alkaline pH, the effect on certain types of painting films can be negative: please check carefully before applying.

PHYSICAL DATA

Active principles	nano-sized silicon dioxide
Active content (%)	30
Dynamic viscosity (mPas at 20°C)	6-8
Density (g/cm ³ at 20°C)	1.1-1.3
Vapor pressure (hPa at 25°C)	32
Particle size (nm)	<20
Specific surface (m ² /g)	260
pH	9.5-10.4

PACKAGING

Nano ESTEL is available in 1 - 5 - 25 kg pack size.

STORAGE

12 months in its original packaging tightly closed. Store the product between 5 and 40°C.

The information contained in this sheet is based on our knowledge and laboratory tests at the date of the last version. Users must verify the suitability of the product for the specific use by preliminary tests, and is required to comply with the laws and regulations in force concerning safety and hygiene.
C.T.S. S.r.l. guarantees the constant quality of the product but is not liable for any damage caused by improper use of the material. Product intended for **professional use only**.



C.T.S. S.R.L.
Via Piave, 20/22 - 36077 Altavilla Vicentina (VI) - Italy
Tel. +39 0444 349088 - Fax +39 0444 349039
www.ctseurope.com - cts.italia@ctseurope.com



Milano
Via A. F. Saba, 1 - 20125
Tel. +39 02 07492225
Fax +39 02 07492233
cts.milano@ctseurope.com

Firenze
Via L. Guicciardini, 54 - 50121
Tel. +39 055 3246114
Fax +39 055 3246115
cts.firenze@ctseurope.com

Parma
Via G. Farini, 28 - 43100
Tel. +39 0521 5321173
Fax +39 0521 5920911
cts.parma@ctseurope.com

Napoli
Via delle Puglie, 225/414 - 80140
Tel. +39 081 7502571
Fax +39 081 7502113
cts.napoli@ctseurope.com

Listed in the following table are some **references** gathered on the product “**NANO ESTEL**”:

Name of the monument/work of art/site	Town - Country
Calcestruzzo dell'acquedotto romano	Sesto Fiorentino - Italy
Cimborrio della Cattedrale di Barcellona	Barcellona - Spain
Capilla de los Sastres - Cattedrale di Terragona	Terragona - Spain
Portale in arenaria Galleria Ricci Oddi	Piacenza - Italy
Ritocco pittorico sull'orologio del Campanile di Lavis	Lavis - Italy
Concotti in terracotta provenienti dal sito palafitticolo di Lucone di Polpenazze	Lucone - Italy

Scientific studies carried out by Universities

University - Parma – Italy

Licchelli M., Weththimuni M., Zanchi C.; “Nanoparticles For the consolidation of Lecce Stone”, Atti del XXIV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Lecce, 11-16 settembre 2011.

Università degli Studi – Napoli – Italy

Angelici E., Grassini S., Fulginiti D., Parvis M., Segimiro A.; “Compatibilità and efficiency of restoration products for artefacts in neapolitan yellow tuff” Scienza e Beni Culturali XXIX, Bressanone, 2013.

Laboratório Nacional de Engenharia Civil - Lisboa – Portugal

G. Borsoi, R. Veiga, A. Santos Silva; “Effect of nanostructured lime-based and silica-based products on the consolidation of historical renders”, 3rd Historic Mortars Conference 11-14 September 2013, Glasgow, Scotland.



Low fire

PF - Red earthenware



PF

Ref. 10 100 013 | EAN 8422830101016

Traditional red earthenware body. It is a high quality and polyvalent clay, very popular for its finesse and plasticity. Its coefficients of thermal expansion are ideal for standard glazes for pottery, in both once and twice firing processes. Incredible results in reducing atmosphere can be obtained (metallic reflection technique). Available in powder (dry form) and extruded body (moist form) in a wide range of water content depending on the shaping application: throwing, modelling and shaping processes (extruding and pressing)

Firing range: 970-1055°C
Water content (throwing): 22%
Plasticity (IP Atterberg): 17
Carbonate content (CaCO₃): 10%
Drying shrinkage: 5.5%
Firing shrinkage (1000°C): 0.6%
Porosity (water absorption at 1000°C): 13.5%
Dry bending strength: 6.6 N/mm²
Fired bending strength (1000°C): 27.9 N/mm²
Thermal coefficient (25-500°C): $77.7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

📦 Wrapped | 🏗️ 12.5 kg



CERÁMICA COLLET S.A. | Polígono Industrial L'Olana, S/N. E-08292 Esparreguera - Barcelona (SPAIN)
Fundada en 1874 | T +34 93 777 23 44 | F +34 93 770 94 11 | info@sio-2.com | www.sio-2.com

