

A QUÍMICA E A CARATERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS ANTIGAS

António Santos Silva

Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Materiais
ssilva@lnec.pt

Chemistry and the characterization of old mortars – *The development of mankind and, in general, of the society has been closely associated with the use of the available mineral resources. Part of this development is embodied in the use of materials, natural or processed, namely in the construction of large structures, some considered landmarks of a particular era or civilization. Many of these structures have stood over the years and are, in terms of its longevity and durability, a challenge to the current constructions.*

It is in this context that compositional studies of old building materials have gained increasing recognition, since they allow to cover in an appropriate manner their conservation and restoration, but also can enhance the performance of new materials. These two objectives, different but that interlock, require knowledge of chemistry and the use of physicochemical methods of materials characterization.

This article presents two case studies of old mortars characterization from ancient monuments in Portugal, which highlight the importance of chemistry in the study of these materials, but also for the history of these monuments and the architectural heritage in general.

O desenvolvimento do Homem e, em geral, da Sociedade tem estado intimamente associado ao uso que tem sabido fazer dos recursos minerais disponíveis. Parte desse desenvolvimento consubstanciou-se na utilização de materiais, naturais ou processados, nomeadamente na construção de grandes estruturas, algumas consideradas marcos duma determinada época ou civilização. Muitas dessas estruturas têm resistido ao passar dos anos e são, em termos da sua longevidade e durabilidade, um desafio para as construções atuais.

É neste contexto que os estudos composicionais dos materiais de construção antigos têm ganho um reconhecimento crescente, pois por um lado possibilitam obter informação que permita de uma forma adequada a sua conservação e restauro, mas também potenciar a melhoria do desempenho de novos materiais. Estes dois objetivos, diferentes mas que se interligam, necessitam de conhecimentos de química e o recurso a métodos de análise físico-químicos de caracterização de materiais.

Neste artigo descrevem-se dois exemplos de casos de estudo de caracterização de argamassas de monumentos antigos em Portugal, que evidenciam a importância da química quer no estudo de materiais, como para a história desses monumentos e do património histórico e arquitetónico em geral.

INTRODUÇÃO

Foi só a partir de 1931, com a aprovação em Atenas [1] dos princípios orientadores da conservação e restauro de monumentos, que se passou a reconhecer a responsabilidade coletiva de proteger os monumentos e os sítios monumentais de avultado interesse histórico e arqueológico. Esse documento (Carta de Atenas) veio durante o século XX impulsionar outros manifestos relativos ao estudo e salvaguarda do património cultural, artístico e edificado histórico, nomeadamente com a Carta de Veneza em 1964 [2] que estabeleceu as boas práticas de atuação no que concerne à valorização e conservação dos monumentos e sítios monumentais. No articulado deste documento é referido que “a conservação e o restauro dos monumentos devem recorrer à colaboração de todas as ciências e técnicas que possam contribuir para o estudo e a proteção do património monumental”, sendo que o restauro deve também preservar os “valores estéticos e históricos do monumento, devendo ser baseado no respeito pelos materiais originais e pela documentação autêntica” [2].

É neste contexto que se insere a caracterização dos materiais constituintes de monumentos históricos e arquitetónicos, como são exemplo as argamassas antigas. Os estudos envolvendo este material podem ser relevantes a vários níveis, nomeadamente pela necessidade de caracterizar globalmente os materiais utilizados, e posteriormente relacionar com os recursos existentes no local, na identificação da existência de várias fases construtivas no monumento em questão, na obtenção de informação acerca das técnicas construtivas empregues, e que foram sendo relegadas para segundo plano com o avanço da industrialização, e finalmente apoiar na avaliação do seu estado de conservação.

Importa referir que as argamassas históricas são materiais constituídos por um ligante, aéreo (ex: gesso ou cal) ou hidráulico (ex: cal hidráulica ou cimento), misturado com a ajuda de água com um agregado (ex: areia natural, fragmentos de rocha ou de cerâmica). Para além de diferenças composicionais, uma das características que distingue os ligantes hidráulicos dos aéreos prende-se com a capacidade dos primeiros endurecerem em presença de água, além



Figura 1 – Vistas do Forte de S. Julião da Barra

de produzirem argamassas com maior resistência mecânica e à água [3].

Neste artigo apresentam-se exemplos de estudos de caracterização de argamassas de monumentos portugueses, em que se irá procurar demonstrar a importância da química para a interpretação dos resultados obtidos por aplicação de diferentes métodos de análise.

CASOS DE ESTUDO

Os dois casos de estudo selecionados referem-se a dois Fortes, um situado junto à costa atlântica a norte da cidade de Lisboa, enquanto o outro está situado no interior Alentejano a norte da cidade de Elvas.

O Forte de S. Julião da Barra (Figura 1), magnífico exemplo da arquitetura barroca militar, está classificado como Imóvel de Interesse Público desde 1957. Situa-se em Oeiras na margem direita da foz do rio Tejo e é também a maior fortificação marítima em Portugal. A sua construção remonta a 1580, embora tenha decorrido durante quase um século. Ao longo domínio espanhol (1580-1640) foi usado como uma prisão estadual. Por ordem de D. João IV, em 1650, foram realizadas obras para aumentar o seu poder defensivo. No início do

século XIX, durante a ocupação francesa, as forças militares de Napoleão instalaram-se em S. Julião da Barra para defender Lisboa da frota Inglesa que bloqueara a entrada do Tejo. A mais recente ação militar envolvendo este Forte ocorreu no contexto das guerras civis em 1831 [3].

O Forte de Nossa Senhora da Graça, oficialmente denominado como Forte Conde de Lippe (Figura 2), classificado como Património Nacional em 1910 e como Património Mundial, pela UNESCO, em 2012, localiza-se no Monte de Nossa Senhora da Graça, a norte da cidade de Elvas, em Portugal [4].

Tendo a cidade de Elvas sido palco de inúmeras invasões territoriais, constituindo uma das principais vias de entrada no território português, motivou que fosse decretado por D. José I e pelo seu Ministro, o Marquês de Pombal, que aí se instalasse uma fortaleza. Foi então edificada uma obra-prima da arquitetura militar europeia e um dos símbolos máximos das fortalezas abaluartadas em zonas fronteiriças. No âmbito da sua nomeação pela UNESCO, em 2012, em conjunto com as restantes fortificações de Elvas, como Património Mundial, foi implementado um plano de conservação e restauro do Forte que se encontra a decorrer [4].



Figura 2 – Vistas do Forte de Nossa Senhora da Graça

METODOLOGIA

A metodologia para recolha e análise adotada foi desenvolvida no LNEC [5,6] para argamassas antigas e compreende uma vasta gama de técnicas de ensaio que se complementam.

Neste artigo são apresentados apenas resultados de ensaios químicos e mineralógicos, incluindo análises químicas, a difratometria de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG-DTA) de amostras de argamassa de reboco dos dois Fortes descritos na secção anterior. No entanto, importa referir que além destas recorre-se normalmente a mais tipos de análises que visam obter dados microestruturais, físicos e mecânicos.

Antes de ensaios, as amostras são observadas e fotografadas registando-se os principais aspetos que as caracterizam e que incluem a forma, tipo e cor dos agregados, a presença de nódulos de cal no ligante, a consistência e cor da argamassa, entre outros.

A amostra de reboco do Forte de S. Julião da Barra (FSJ), com uma espessura de cerca de 20 mm (Figura 3a), apresentava a presença de várias camadas de argamassa. Uma vez que as camadas exteriores eram argamassas de ligante hidráulico (coloração cinzenta), distinguindo-se entre si pela diferente compactação, apenas foi analisada a camada mais interior de coloração clara, onde se observaram os característicos nódulos brancos que frequentemente ocorrem nas argamassas antigas de cal aérea. Os agregados têm aparência siliciosa e forma rolada.

A argamassa de reboco do Forte de Nossa Senhora da Graça (FSG), de espessura entre 15 e 20 mm, é composta, por duas camadas de argamassa e várias camadas de tinta (Figura 3b). São visíveis na amostra, nódulos de cal e partículas de carvão. Os agregados são maioritariamente siliciosos e de forma rolada a sub-rolada.

Para caracterização das argamassas por difração de raios-X (DRX) prepararam-se, em geral, dois tipos de amostras ou

frações. Uma das frações, que corresponde à argamassa tal qual, é denominada de global e é obtida pela moagem da argamassa até uma granulometria inferior a 106 μm . A outra fração, que é mais concentrada no ligante, é denominada de fração fina e resulta do material fino que se solta da argamassa durante a desagregação. Esta técnica permite a identificação do tipo de ligante e agregados usados, além de eventuais compostos cristalinos de neoformação ou de degradação.

Para a análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG-DTA) e análise química são utilizadas as frações globais da amostra. A análise TG-DTA visa essencialmente determinar o teor de carbonatos presentes nas argamassas de cal antigas.

Já a análise química inclui um vasto conjunto de análises que têm como objetivos a determinação do teor de agregado e dos principais teores de sais solúveis nas argamassas (cloretos, sulfatos, sódio, potássio e sílica).

RESULTADOS E ANÁLISE

O registo DRX da argamassa FSJ (Figura 4) evidencia uma composição rica em minerais de areia (quartzo (SiO_2), feldspatos ($(\text{K,Na,Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$)), mica ($\text{KAl}_2\text{Si}_2\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e hematite (Fe_2O_3) e calcite (CaCO_3), denunciando uma argamassa de cal aérea. Os minerais da areia identificados indicam tratar-se duma areia de natureza siliciosa. A registar a presença dos compostos carbonatados magnesite (MgCO_3) e aragonite (CaCO_3), que indicam a ação de um meio rico em iões magnésio, como é a água do mar. Este meio terá originado um processo de dissolução da calcite e sua posterior recristalização na forma de aragonite, além de reações de troca catiónica entre iões Ca^{2+} por Mg^{2+} para formar o composto magnesite. De salientar ainda a presença de vestígios dum composto zeolítico ($(\text{Ca,Na}_2)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que pode ter resultado do desenvolvimento de reações químicas da cal com os minerais da areia, ou de uma eventual incorporação de materiais

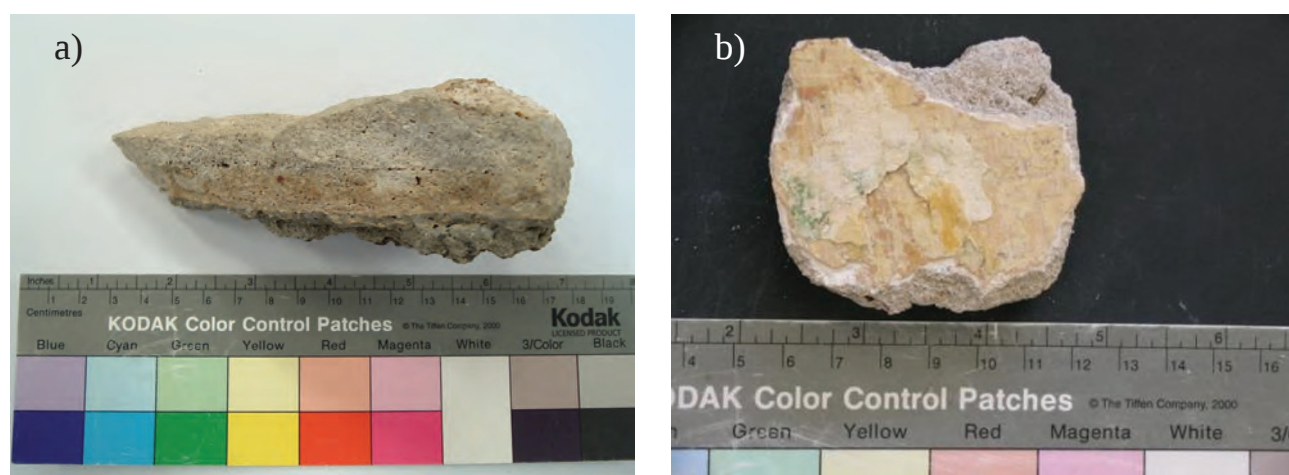


Figura 3 – Aspetos macroscópicos de amostras de argamassa de reboco dos Fortes de S. Julião da Barra (a) e de Nossa Senhora da Graça (b)

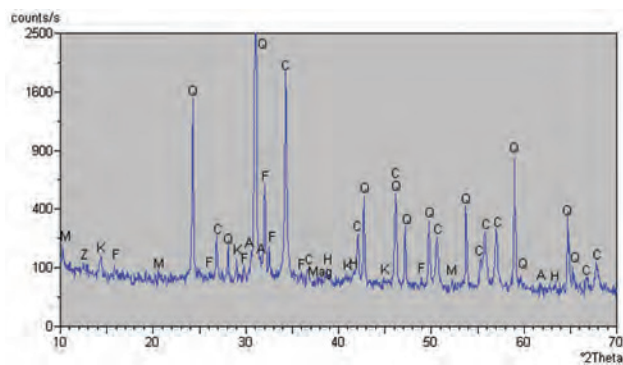


Figura 4 – Registo DRX da argamassa FSJ. Notação utilizada: Q- quartzo; F – feldspatos; M – mica; K – caulinite; C – calcite; A – aragonite, H – hematite; Mag – magnesite; Z – zeólito

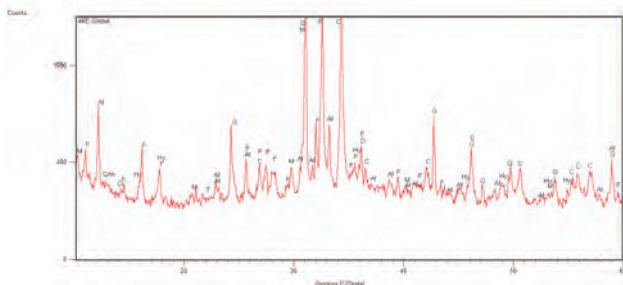
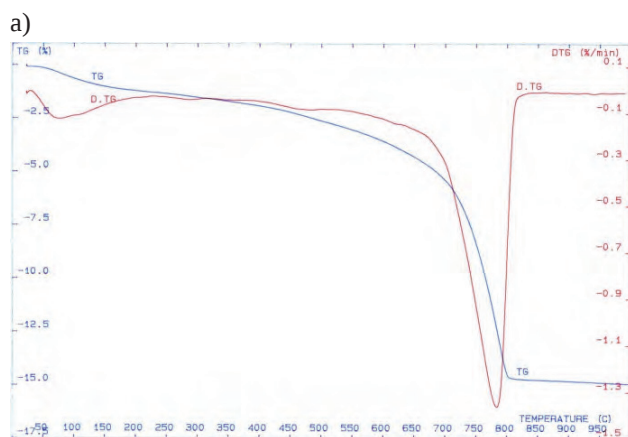


Figura 5 – Registo DRX da amostra FSG. Notação: M – mica; T – talco; Af – anfóbulas; CAh – aluminato de cálcio hidratado; Cl – Clorite; K – caulinite; Hy – hidromagnesite; F – feldspatos; Q – quartzo; C – calcite; D – dolomite



os compostos detetados (calcite, dolomite, hidromagnesite ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e aluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$)) indiciam estar-se em presença dum ligante aéreo de composição dolomítica.

Na Figura 6 apresentam-se os registos térmicos obtidos (TG-DTA) para as duas argamassas em análise. Comprova-se os resultados da DRX, isto é, as duas argamassas são de composição diferente. Na amostra FSJ a perda de massa mais intensa ocorre entre 500 e cerca de 900° C, que é a zona de descarbonatação dos carbonatos (magnesite, aragonite e calcite). As outras zonas de perda de massa ocorrem entre 20 e cerca de 250° C, e entre 400 e cerca de 500° C, correspondentes a perdas de água de humidade, de cristalização e zeolítica e à desidroxilação dos minerais de argila. A principal diferença nos registos TG-DTA da amostra FSG concentram-se na gama entre 200 e cerca de 430 °C, que corresponde essencialmente à decomposição da hidromagnesite. As outras perdas de massa correspondem no essencial às reações de decomposição que foram identificadas na amostra FSJ.

Na Tabela 1 apresentam-se os valores das perdas de massa, expressas em percentagem em relação à massa inicial de cada amostra ensaiada, correspondentes às gamas de temperatura referidas.

A partir da perda de massa obtida no intervalo de temperatura 310-430°C, correspondente à reação de decomposição

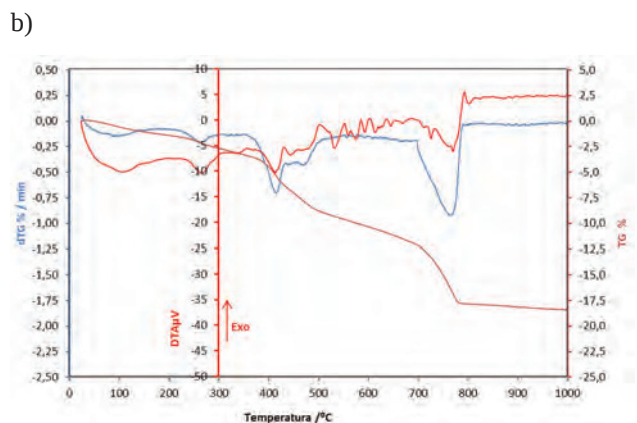
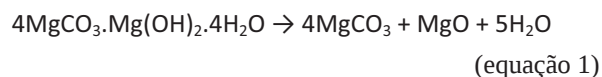


Figura 6 – Registos TG-DTA das amostras FSJ (a) e FSG (b)

com características pozolânicas¹ nestas argamassas. Como se depreende do registo DRX da argamassa FSG (Figura 5), está-se em presença de uma argamassa com composição diferente da apresentada pela amostra FSJ. Neste caso os minerais do agregado (quartzo, feldspatos, anfóbulas ($\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{Mg}_{2,9}\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{6,24}\text{O}_{24}$), mica, talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), clorite ($\text{Mg}_{3,75}\text{Fe}^{2+}_{1,25}\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e caulinite) indiciam uma areia proveniente de rochas metamórficas, possivelmente xistos. Relativamente ao ligante,

da hidromagnesite (equação 1) é possível determinar o seu teor na amostra de acordo com a equação 2, contabilizando as massas moleculares (MM) dos compostos envolvidos nessa reação:



$$\text{Teor de hidromagnesite} = pm_{310-430} \frac{MM_{5\text{H}_2\text{O}}}{MM_{4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{equação 2})$$

De forma análoga, mas agora para a perda de massa no intervalo 550-900°C, correspondente à reação de decom-

¹ Materiais siliciosos ou sílico-aluminosos amorfos que só por si não apresentam qualquer tipo de propriedades aglomerantes, mas quando misturadas com ligantes hidráulicos e/ou aéreos, juntamente com água, vão originar compostos de grande estabilidade e com propriedades aglomerantes.

posição dos carbonatos (equação 3), é possível determinar o teor de CaCO_3 nas argamassas (equação 4):



$$\text{Teor de calcite} = pm_{550-900} \frac{MM_{\text{CO}_2}}{MM_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{equação 4})$$

Com base nos cálculos atrás enunciados, e contabilizando o valor de resíduo insolúvel obtido por ataque ácido na análise química, obtém-se os dados de composição que se apresentam na Tabela 2, os quais permitem obter o traço de cada argamassa (razão ligante/agregado).

CONCLUSÕES

Os estudos de revestimentos antigos, incluindo argamassas e pinturas, acompanhados da caracterização e mapeamento das suas patologias, são trabalhos de extrema importância para se garantir a conservação dos monumentos antigos, além de poderem dar informações valiosas sobre a sua história e intervenções anteriores. Igualmente, na formulação de novas argamassas, com compatibilidade funcional e estética, é necessário um conhecimento detalhado da composição das argamassas antigas a que se deve associar a definição das funções a serem desempenhadas pelas novas argamassas.

Os dois casos de estudo selecionados, argamassas de reboco dos Fortes de S. Julião da Barra e Nossa Senhora da Graça, demonstraram que as argamassas embora sejam materiais complexos é possível usar a química, conjuntamente com a aplicação de métodos físico-químicos de análise, para a obtenção de informações acerca da sua

composição (agregados, ligantes, produtos de alteração ou de neoformação) que poderão ser usadas nos trabalhos de conservação e restauro desses monumentos.

AGRADECIMENTO

O autor agradece ao LNEC o apoio ao abrigo do projeto DURHERITAGE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Carta Atenas Web: <http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/CartadeAtenas.pdf> (Direcção-Geral do Património Cultural, acedido em 27-12-2014)
- [2] Carta Veneza Web: <http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/CartadeVeneza.pdf> (Direcção-Geral do Património Cultural, acedido em 27-12-2014)
- [3] A. Santos Silva, T. Cruz, M.J. Paiva, P. Adriano, A. Can-deias, N. Schiavon, J. Mirão, *Environ. Earth Sci.*, **63** (2011) 1641-1650
- [4] A. Santos Silva, A.R. Santos, M.R. Veiga, A.I. Marques, "A caracterização mineralógica e microestrutural dos revestimentos do Forte de Nossa Senhora da Graça, em Elvas (Portugal)", 1º Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto Armado, Salvador, Bahia, Brasil, 6 a 9 de agosto de 2014
- [5] R. Veiga, J. Aguiar, A. Santos Silva, F. Carvalho, "Methodologies for Characterization and Repair of Mortars of Ancient Buildings", in 3rd International Seminar Historical Constructions, 2001, pp. 353-362
- [6] A. Santos Silva, "Caracterização de Argamassas Antigas: Casos Paradigmáticos", Caderno de Edifícios nº 2: Revestimentos de paredes em edifícios antigos, 2002, pp. 87-101

Tabela 1 – Perdas de massa (%) em diferentes gamas de temperatura das amostras de argamassa dos Fortes de S. Julião da Barra e de Nossa Senhora da Graça

| Amostras | Gammas de Temperatura (°C) | | | | | Perda ao Rubro |
|----------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| | 25-200 | 200-310 | 310-430 | 430-550 | 550-900 | |
| FSJ | 1,4 | 0,6 | | 0,7 | 12,4 | 15,1 |
| FSG | 1,4 | 1,4 | 3,5 | 3,3 | 8,3 | 18,4 |

Tabela 2 – Composição (% em massa) das amostras de argamassa dos Fortes de S. Julião da Barra e de Nossa Senhora da Graça

| Amostras | Resíduo insolúvel | Calcite | Hidromagnesite | Traço ponderal |
|----------|-------------------|---------|----------------|----------------------------|
| FSJ | 67 | 28 | – | 1 cal calcítica : 3 areia |
| FSG | 59 | 19 | 15 | 1 cal dolomítica : 4 areia |



Highly attractive 2015 Rates*

for members of
ChemPubSoc Europe societies

*(without local VAT)



ChemPubSoc
Europe



Online: € 98,-
Print: € 398,-

IF 2013: 5.696



Online: € 98,-
Print: € 398,-

IF 2013: 3.154



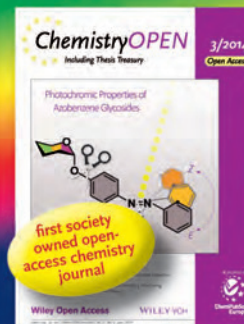
Online: € 98,-

IF 2013: 2.965



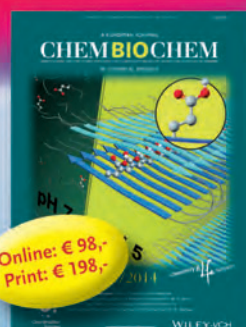
Online: € 98,-

IF 2013: 3.242



first society
owned open-
access chemistry
journal

IF 2013: 2.938



Online: € 98,-
Print: € 198,-

IF 2013: 3.060



Online: € 98,-
Print: € 198,-

IF 2013: 3.046



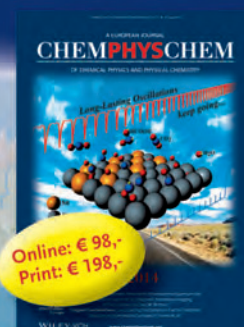
Online: € 98,-

IF 2013: 7.117



Online: € 98,-

IF 2013: 5.044



Online: € 98,-
Print: € 198,-

IF 2013: 3.360

Online ordering:

Simply visit the
journal's homepage at

www.onlinelibrary.wiley.com

GET ACCESS
Subscribe / Renew

Choose
on the left-hand menu and
complete your order.

KNCV



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Société Chimique de France



SCS
Swiss Chemical
Society



GESELLSCHAFT
ÖSTERREICHISCHER
CHEMIKER



NEW to the family



RSEQ
Real Sociedad Española de Química
El Sitio de la Química en España



www.chempubsoc.eu



Online: € 98,-

