

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica

U

LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA



ESTUDOS DE CONSOLIDAÇÃO DE AZULEJOS CERÂMICOS

Teresa de Jesus Pinto dos Santos

Doutoramento em Química
(Química Tecnológica)

2013

Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Departamento de Química e Bioquímica



Estudos de consolidação de azulejos cerâmicos

Teresa de Jesus Pinto dos Santos

Tese orientada pela Professora Doutora Ana Paula Carvalho e pela Professora Doutora Fátima Vaz, especialmente elaborada para a obtenção do grau em doutor em Química (Química Tecnológica)

2013

“I don't know anything, but I do know that *everything is interesting* if you go into it deeply enough.”

Richard Feynman

Este trabalho foi realizado no laboratório do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes do Centro de Química e Bioquímica do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, sob a orientação da Prof^a. Doutora Ana Paula Carvalho; no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfícies, no Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico, sob a orientação da Prof^a. Doutora Fátima Vaz; no laboratório do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, em colaboração com a Doutora Rosário Veiga e no Laboratório de Tecnologia Eletroquímica do Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais, no Departamento de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior Técnico, em colaboração com a Prof^a. Doutora Fátima Montemor.

Do presente trabalho resultaram:

Artigos em revista internacional

T. P. Santos, M. F. Vaz, M. L. Pinto, A. P. Carvalho, *Porosity characterization of old Portuguese ceramic tiles*, Construction and Building Materials 28 (2012), pp. 104-110;

Comunicações orais em conferências internacionais

- Teresa P. Santos, M. Fátima Vaz, A. P. Carvalho, *Treatment of Portuguese ceramic tiles with different acrylic polymers*, YOCOCU 2010, 24 - 26 de Maio de 2010, Palermo, Itália;

- Teresa P. Santos, Amir Zomorodian, M. F. Montemor, M. Fátima Vaz, A. P. Carvalho, *Silane based products for tile protection*, 2nd International Congress Chemistry for Cultural Heritage, 9 – 12 de Julho de 2012, Istambul, Turquia;

- Teresa P. Santos, M. Fátima Vaz, A. P. Carvalho, *Consolidation of ancient tiles*, Azulejar 2012, 10 – 12 de Outubro de 2012, Aveiro, Portugal.

Comunicações orais em conferências nacionais

- Teresa P. Santos, M. Fátima Vaz, A. P. Carvalho, *Treatment of ceramic tiles with different polymers*, Jornadas ICEMS 2011, 3 – 4 de Fevereiro de 2011, Lisboa;

- Teresa P. Santos, M. Fátima Vaz, A. P. Carvalho, *Estudo da consolidação e proteção de azulejos portugueses*, XXII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa da Química, 3 – 6 de Julho de 2011, Braga;

- M. Fátima Vaz, Ana P. Carvalho, M. Rosário Veiga, Teresa P. Santos, Inês Martins, *Consolidação de azulejos*, LIMECONTECH, 29 – 30 de Maio de 2013, Lisboa.

Comunicações em poster em conferências internacionais

- Teresa P. Santos, M. Fátima Vaz, A. P. Carvalho, *Studies on the protection of portuguese ceramic tiles*, ICCOM-CC 16th Triennial Conference, 19-23 de Setembro de 2011, Lisboa, Portugal.

Comunicações em poster em conferências nacionais

- Teresa P. Santos, M. Fátima Vaz, Moisés L. Pinto, Ana P. Carvalho, *Caracterização de azulejos antigos por diferentes técnicas*, XXXV RIA, 8 -10 de Setembro de 2010, Lisboa.

Título: Estudos de consolidação de azulejos cerâmicos

Resumo:

A presente tese teve como objetivo o tratamento do corpo cerâmico de azulejos com produtos protetores poliméricos. Estudaram-se as eventuais alterações introduzidas nas propriedades pelos diferentes tratamentos de consolidação.

O património azulejar português é vasto, visto o azulejo ser utilizado em Portugal desde o séc. 15, como é possível comprovar pelo acervo do Museu Nacional do Azulejo. Muitas vezes, os painéis existentes nos mais variados edifícios, estão em condições precárias de conservação, sendo de importância fulcral as intervenções de conservação e/ou restauro. Os materiais protetores utilizados devem promover um bom revestimento dos azulejos. O material mais usado nos departamentos de restauro dos museus é o consolidante acrílico Paraloid B-72 numa concentração de 10% em acetona sendo feita uma dupla impregnação do corpo cerâmico. No entanto, é de todo o interesse encontrar uma alternativa mais “amiga do ambiente” em que se reduza a quantidade de produtos orgânicos e que seja também mais económica. Nesse sentido, neste trabalho utilizou-se vários produtos protetores, nomeadamente outros produtos acrílicos para além do Paraloid B-72, como Elvacite E2046 e Elvacite 4067, alcóxissilanos, concretamente Tegovakon V 100 e Silres BS 290. Foi também explorada a utilização de um polímero obtido pelo método sol-gel, (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTMS) hidrolisado e um híbrido derivado deste, GPTMS/DETA.

As amostras utilizadas foram agrupadas em três conjuntos. Os grupos B e C referem-se a azulejos antigos cedidos pelo Museu Nacional do Azulejo. Os azulejos do grupo A foram fornecidos pela Fábrica de Sant’Anna, que mantém o processo de manufatura usado no séc. 18. Como os azulejos antigos são raros, o estudo mais detalhado do efeito da consolidação com vários produtos foi feito com as amostras do grupo A, disponíveis em maior quantidade.

Estudou-se o efeito da consolidação em diferentes parâmetros determinados pelos testes de absorção de água por capilaridade, ensaios de flexão em quatro pontos, caracterização estrutural por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV), medição da velocidade de ultrassons, ensaios de resistência ao arrancamento por tração e permeabilidade ao vapor de água. A porosidade é uma propriedade fundamental dos materiais cerâmicos, tendo sido avaliada por vários métodos: adsorção de azoto, picnometria de hélio, MEV com análise de imagem e absorção capilar de água.

Os tratamentos de consolidação considerados mais adequados foram os obtidos com as amostras designadas por PB72-1-30, PB72-5-30, TGV-180 TGVPB72-5-180, TGVPB72-10-180, GPTMS/DETA-10 e GPTMS/DETA-30. Com este estudo foi possível verificar que se poderá fazer tratamentos do corpo cerâmico dos azulejos, tanto com Paraloid B-72, em

menor concentração em solução, menor tempo de impregnação, bem como com outros produtos poliméricos.

Deste modo, este estudo dá uma contribuição importante no sentido de a consolidação dos azulejos poder ser um processo mais económico e com menor utilização de produtos orgânicos.

Palavras-chave: azulejos cerâmicos, consolidação, absorção de água, flexão, microscopia eletrónica de varrimento, ultrassons, resistência ao arrancamento, permeabilidade ao vapor de água, adsorção de azoto, picnometria de hélio.

Title: Consolidation studies of ceramic tiles

Abstract:

This thesis focuses on the treatment of the ceramic body of tiles with polymeric protective products. Possible changes in the properties induced by the different consolidation treatments were evaluated.

The Portuguese tile heritage is vast, as tiles have been used in Portugal since the 15th century, which is recognized in the collections of the *Museu Nacional do Azulejo*. A large number of panels that exist in buildings are deteriorated, being the conservation and/or protection interventions extremely important. The materials used to this purpose must promote a good coating of the tiles. In the majority of the museum restoration departments, the most used material is the acrylic consolidant Paraloid B-72 in 10% concentration in acetone with double impregnation, of the ceramic body. However, it is important to find an environmentally friendly alternative that reduces the amount of organic products and that can also be more economic. In this sense, several protective products besides from Paraloid B-72, were studied, namely other acrylic products, such as Elvacite 2046 and Elvacite 4067, alcoxisilanes, specifically Tegovakon V 100 and Silres BS 290. A polymer obtained by sol-gel method, (3-glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane (GPTMS) and a hybrid, synthesized in the lab, GPTMS/DETA were also experienced.

The ceramic tile samples were grouped in three sets. Groups B and C gathers ancient tiles supplied by the *Museu Nacional do Azulejo*. The group A tiles were provided by the *Fábrica de Sant'Anna*, that still manufactures tiles according to a 18th century procedure. As ancient tiles are rare, the larger study on the effect of the consolidation procedure with the several products was conducted with the samples of group A which are available in larger quantity.

The effect of the consolidation in different parameters was studied throughout capillary water absorption tests, four point bending tests, structural characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM), measurements of ultrasonic velocity, tensile adhesion strength tests and water vapour permeability tests. The porosity is a fundamental propriety of ceramic materials and was assessed by several methods: nitrogen adsorption, helium pycnometry, SEM with image analysis and capillary water absorption.

The consolidation treatments considered to be more appropriate were the ones attained in the samples PB72-1-30, PB72-5-30, TGV-180 TGVPB72-5-180, TGVPB72-10-180, GPTMS/DETA-10 and GPTMS/DETA-30. During this work it was found that it is possible to make treatments with Paraloid B-72 with lower concentration solutions, less impregnation time, with only one impregnation, as well as, other polymeric products.

In this sense, this study is an important contribution towards a less expensive consolidation procedure with a decrease of the amount of the organic products.

Keywords: ceramic tiles, consolidation, water absorption, bending, scanning electron microscopy, ultrasounds, tensile adhesion strength, water vapour permeability, nitrogen adsorption, helium pycnometry.

AGRADECIMENTOS

Começo por agradecer à minha orientadora, Doutora Ana Paula Carvalho, pela oportunidade de explorar uma nova área científica e por todo o conhecimento que me transmitiu. Realço também o papel que a minha co-orientadora, Doutora Fátima Vaz, teve no desenvolvimento e escrita da tese. Agradeço a ambas por me ter proporcionado uma nova etapa de vida cheia de novas aprendizagens e experiências.

Às minhas colegas do laboratório 2.8.360 da FCUL, Ana Mestre, Marta Andrade, Cristina Fernandes, Margarida Galhetas pelas boas conversas e momentos de descontração quando o trabalho era muito. Agradeço ainda ao Vipin e ao Diva pelas conversas sobre comida e cultura indianas e pelas meias de leite com torradas. Não ficam esquecidos todos os que no desenvolvimento deste trabalho passaram pelo nosso laboratório, que agradeço pelo companheirismo e boas memórias. Às companheiras do gabinete 0.14, Lúcia Figueiredo e Joanna Kuszczak e companheiros de gabinetes nos arredores, Samuel Furtado, Vítor Anes, Yoann Lage, Marco Leite e Bruno Soares, de Mecânica II do IST, pelas conversas descontraídas e cafés pós-almoço divertidos.

Agradeço ao Moisés Pinto, pelos ensinamentos e ajuda preciosa no trabalho desenvolvido sobre a porosidade, à Engenheira Isabel Nogueira (IST), pelas análises de MEV e MEV-EDS, à Doutora Fátima Montemor e Amir Zomorodian (IST), pela oportunidade de voltar à síntese orgânica. Um agradecimento especial ao grupo da Engenheira Rosário Veiga, à Sofia Malanho e aos técnicos Bento Sabala, Ana Duarte e Acácio Monteiro por toda a disponibilidade, ensinamentos e compreensão na minha passagem pelo LNEC.

Um grande agradecimento especial à Maria Emília e ao Armando, a família longe da família. Agradeço à Susana, Megui, Catarina V. e Catarina P. por terem sido os meus braços direitos quando tudo parecia difícil de suportar. O vosso apoio, amizade e carinho excede o que eu poderia estar à espera.

À Ester pela amizade incondicional, conversas de horas sem fim e palhaçadas, e, conjuntamente com a Ester, à Salomé e à Sónia, as minhas Espectaculosas, pela amizade e pelos momentos de diversão quando passava pelo norte. Estão sempre na minha lembrança e coração.

As palavras não conseguem agradecer o suficiente aos meus pais, Francisca e Joaquim, e ao meu irmão, Pedro. Nunca deixam de acreditar em mim e são eles que me fazem andar para a frente e tentar ser cada vez melhor em tudo na minha vida. Obrigada.

Esta tese também leva um pouco dos que nestes anos passaram (e passam) pela minha vida, com mais ou menos frequência, e pelos que passaram, deixaram a sua marca e continuaram o seu percurso sem voltar. A esses agradeço a oportunidade de terem partilhado comigo bons momentos.

Este trabalho teve ainda o apoio do Centro de Química e Bioquímica e do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e ainda ao Instituto de Ciências e Engenharia de Materiais e Superfícies, que agradeço pelas excelentes condições de trabalho proporcionadas. Agradeço à Fábrica de Sant'Anna e ao Museu Nacional do Azulejos por fornecerem as amostras de azulejos utilizadas na realização deste trabalho e às empresas que me forneceram amostras científicas de produtos para a impregnação dos azulejos que permitiram o avanço deste trabalho: Lucite International (Elvacite 2046 e Elvacite 4067), Evonik Industries (Tegovakon V 100) e Wacker Química Ibérica S.A. (Silres BS 290).

Termino por agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo apoio financeiro através da Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/48242/2008.

Lisboa, Julho de 2013

Teresa de Jesus Pinto dos Santos

LISTA DE SÍMBOLOS

a - área

A - coeficiente de absorção de água

A_{BET} - área superficial específica determinada pelo método BET, área superficial aparente ou área BET

a_m - área ocupada por molécula de adsorvato na monocamada

a_s - área da face da amostra em contato com a água

b - ordenada na origem

c - comprimento

C - distância do eixo neutro à superfície da amostra

C_{BET} - constante de BET

$C.I.$ - capacidade de imbibição

d - espaçamento entre planos atômicos

d_{hkl} - distância entre planos atômicos dos índices de Miller

D_m - difusividade

e - espessura

E - módulo de Young

E_1 - calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida

$E_{flexão}$ - módulo de Young calculado a partir de ensaios de resistência à flexão

E_L - calor de condensação do adsorvato.

$E_{ultrassons}$ - módulo de Young calculado a partir de medições de velocidade ultrassons

f - fator que depende da forma do menisco e do poro

F - força

F_{max} - força máxima

f_u - tensão de adesão

F_u - força de rotura

g - aceleração da gravidade

h - altura da coluna de líquido

hkl - índices de Miller

HR - humidade relativa

I - momento de inércia

j - fluxo de difusão

J - fluxo de vapor de água em regime estacionário

l - largura

L - distância entre os pontos de apoio

L_0 - distância entre os pontos de apoio exteriores da amostra

L_i - distância entre os pontos de apoio interiores da amostra

m - massa de amostra

M - momento máximo aplicado à amostra

m_0 - massa inicial em água no interior do material

m_1 - massa do provete seco

m_2 - massa correspondente a um determinado intervalo de tempo

m_{24h} - massa de água absorvida máxima

m_{front} - massa de água na fronteira do material

m_i - absorção cumulativa de água

m_r - declive

m_{sat} - volume da amostra no estado saturado

m_{seca} - volume da amostra no estado seco

n - número inteiro

N - número de Avogrado ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

n^{ads} - quantidade de gás adsorvido

n_m - número de moles adsorvidas na monocamada

op - porosidade aberta

P - porosidade

p - pressão de vapor

p/p^0 - pressão relativa do adsorvato

p^0 - pressão de vapor de saturação do adsorvível

p_a - valor da pressão dentro da câmara

p^{atm} - pressão atmosférica

p_e - pressão no interior

p_i - pressão no exterior

p_r - pressão de gás introduzido na câmara de referência

p_s - pressão de vapor de saturação para a temperatura de ensaio

p_{sis} - pressão do sistema

r - raio

R - constante dos gases [8.31447(2) J K⁻¹ mol⁻¹]

r_f - rácio

RH - humidade relativa

r_m - raio do menisco no interior do poro

SD - espessura da camada de ar de difusão equivalente

t - tempo

T - temperatura

T_g - temperatura de transição vítrea

v - velocidade de propagação de ondas longitudinais

V - volume total

V_a - volume da câmara de amostra

V_{geom} - volume geométrico

V_{He} - volume calculado por picnometria de hélio

V_L - volume molar

V_p - volume ocupado pelos poros ou vazios

V_{poroso} - volume total de poros

V_r - volume conhecido da câmara de referência

V_x - volume do objeto de ensaio

y - distância do eixo neutro à superfície da amostra

Y - deflexão

γ - tensão superficial

δ - coeficiente de condutibilidade de difusão do vapor de água no ar

ΔG - variação de energia livre

ΔH - entalpia

Δp - diferença de pressão do vapor de água entre o exterior e o interior do recipiente

ΔS - variação de entropia

ε - deformação

θ - ângulo

λ - comprimento de onda

ν - coeficiente de Poisson

π - permeabilidade ao vapor de água

π/e - permeância

ρ - densidade

$\rho_{\text{água}}$ - densidade da água à temperatura de ensaio

σ - tensão

σ_f - tensão de fratura (resistência à flexão)

σ_u - tensão de tração

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

ASTM - American Society for Testing Materials

BDDT - Brunauer, Deming, Deming e Teller

BET - Brunauer, Emmet e Teller

BSI - British Standard Institute

DETA - dietilenotriamina

E2067

E4067

EA - eletrões Auger

EDA - etilenodiamina

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

ER - Eletrões retrodifundidos

ES - Electrões secundários

GPTMS - (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano

GPTMS/DETA - híbrido obtido a partir do GPTMS e DETA

ICDD - International Center for Diffraction Data

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LNEC -Laboratório Nacional de Engenharia Cível

MEV - Microscopia eletrónica de varrimento

MNAz - Museu Nacional do Azulejo

MTMS - trimetoximetilsilano

PB72 - Paraloid B-72

SBS - Silres BS290

séc. - século

TEOS - tetraetoxisilano

TGV - Tegovakon V 100

TGVPB72 - mistura de TGV com PB72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Painéis de azulejo da Quinta da Cadriceira, Torres Vedras, do acervo do Museu Nacional do Azulejo; a) Caça do leopardo; b) Macacaria. Casamento da galinha.	2
Figura 1.2. Igreja matriz de Carcavelos, Carcavelos.	2
Figura 1.3. Azulejo Árábico, Granada (adaptado de [6]).	3
Figura 1.4. Azulejos “corda-seca”, Sala das Pegas do Palácio Nacional de Sintra, Sintra.	4
Figura 1.5. Mosteiro Santa Clara a Velha, Coimbra.	4
Figura 1.6. Azulejos relevados com o motivo de vinha e gavinha, Sala de Dom Sebastião, Palácio Nacional de Sintra, Sintra.	4
Figura 1.7. Sala dos Brasões, Palácio Nacional de Sintra, Sintra.	5
Figura 1.8. Azulejo enxaquetado, Sala das Galés, Palácio Nacional de Sintra, Sintra.	6
Figura 1.9. Azulejo da fase de rococó, Quinta dos Azulejos, Lisboa.	7
Figura 1.10. Azulejos de fachada, Ribeira do Porto, Porto.	7
Figura 1.11. Estação de Metro de Lisboa – Jardim Zoológico, Júlio Resende.	8
Figura 1.12. Estação de Metro de Lisboa – Rossio, Maria Keil.	8
Figura 1.13. Igreja do Carmo, Porto.	9
Figura 1.14. Museu Nacional do Azulejo, Xabregas, Lisboa.	9
Figura 1.15. Estrutura tridimensional da caulinite (adaptado de [13]).	11
Figura 1.16. Tipos de argilas (adaptado de [15]).	12
Figura 1.17. Presença de fases mineralógicas com a temperatura (preto – presente; cinzento – menor presença). (adaptado de [24]).	14
Figura 1.18. Fábrica de Sant’Anna: a) prensa e b) pasta cerâmica armazenada.	18
Figura 1.19. Máquina de corte.	18
Figura 1.20. Primeira secagem do corpo cerâmico dos azulejos.	19
Figura 1.21. Processo de vidragem do azulejo.	19
Figura 1.22. Efeitos da degradação de materiais de construção.	21
Figura 1.23. Representação da secção transversal de um material poroso hipotético com vários tipos de poros: (a) poro fechado; (b) poro aberto numa extremidade ou poro cego, em forma de “tinteiro” ou “garrafa”; (c) poro aberto em forma de cilindro; (d) poro aberto em forma de fenda; (e) poro aberto que atravessa o material; (f) poro aberto numa extremidade ou poro cego; (g) rugosidade da superfície externa do material (adaptado de [57]).	23

Figura 1.24. Fórmula de estrutura dos alcóxissilanos trimetoximetilsilano (MTMOS) e tetraetoxissilano (TEOS).	27
Figura 1.25. Hidrólise dos silanos (adaptado de [88]).	27
Figura 1.26. Ligação dos alcóxissilanos à superfície da pedra (adaptado de [35]).	28
Figura 1.27. Fórmulas de estrutura dos vários Paraloids usados em proteção de património. A diferença entre eles relaciona-se com os monómeros do polímero (adaptado de [35]).	29
Figura 1.28. Fórmula de estrutura do (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTMS).	32
Figura 2.1. Tubo ou ampola de raios-X (adaptado de [127]).	36
Figura 2.2. Fenómeno de difração de raios-X a partir de dois planos atômicos (adaptado de [127]).	36
Figura 2.3. Diferentes planos atômicos da estrutura cristalina do NaCl e respetivas posições angulares no difratograma de raios-X (adaptado de [130]).	37
Figura 2.4. Ficha ICDD de $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (talco), onde são apresentados os dados da estrutura cristalina e os picos de difração (base de dados do ICDD, PDF-2 file 13-0558).	38
Figura 2.5. Esquema geral de um difratómetro de raios-X com geometria parafocal de Bragg-Brentano (adaptado de [132]).	39
Figura 2.6. Classificação IUPAC de isotérmicas de adsorção de gases (adaptado de [58]).	41
Figura 2.7. Classificação da IUPAC de ciclos de histerese e geometria dos poros associada a cada ciclo (adaptado de [58]).	44
Figura 2.8. Ilustração do conceito de volume externo, ou seja, o volume resultante da rugosidade ou irregularidades presentes na superfície do sólido (adaptado de [141]).	47
Figura 2.9. Diferentes tipos de volume (adaptado de [141]).	47
Figura 2.10. Cálculo do volume geométrico através do princípio de Arquimedes utilizando um pó fino (adaptado de [142]).	48
Figura 2.11. Ilustração da determinação do volume através de um picnómetro de gases (adaptado de [142]).	49
Figura 2.12. Princípio de mapeamento do MEV (adaptado de [143]).	50
Figura 2.13. Esquema geral da ótica eletrónica de um aparelho de MEV (adaptado de [147]).	51
Figura 2.14. Ilustração da interação dos eletrões primários com a superfície do material (adaptado de [144]).	52
Figura 2.15. Formação do contraste em modo de captura de eletrões secundários (adaptado de [143]); à direita: micrografia de captura de eletrões secundários.	52
Figura 2.16. Espectro EDS do corpo cerâmico de um azulejo.	54
Figura 2.17. Ensaio de a) flexão em três pontos e b) flexão em quatro pontos e respetivos diagramas de momento de flexão (adaptado de [165, 166]).	60

Figura 2.18. Eixo neutro de uma amostra de secção transversal retangular, mostrando que $C = y$ na equação (2.26).	60
Figura 2.19. Determinação do módulo de elasticidade a partir de uma curva de tensão extensão. ...	61
Figura 2.20. Modos de propagação de ondas utilizados em ensaios de ultrassons (adaptado de [182]).	63
Figura 2.21. Métodos de realização de ensaios de ultrassons (adaptado de [187]).	64
Figura 3.1. Exemplos de amostras de azulejos: a) da Fábrica de Sant’Anna produzidos manualmente seguindo o procedimento do séc. 18 (grupo A); dos séc. 17, 18 e 19, cedidos pelo Museu Nacional do Azulejo (grupo C).	67
Figura 3.2. a) Porta-amostras utilizado nos ensaios de difração de raios-X; b) Difratómetro de raios-X Philips 1730.	68
Figura 3.3. Difrátograma obtido na análise mineralógica dos azulejos do grupo A – amostras provenientes da Fábrica de Sant’Anna (retirado de [61]).	69
Figura 3.4. Difrátogramas obtidos na análise mineralógica dos azulejos provenientes do Museu Nacional do Azulejo a) do grupo B (retirado de [54]) e b) do grupo C.	70
Figura 3.5. Tina de vidro e impregnação de uma amostra de azulejo.	72
Figura 3.6. a) Aparelho automático Quantachrome, modelo Nova 2000e; b) célula usada nos ensaios; c) amostras de azulejo cortadas para o ensaio.	75
Figura 3.7. a) Picnómetro de gás AccuPyc 1330; b) exemplo de amostra de azulejo utilizada nos ensaios de picnometria de hélio (amostras com dimensões aproximadas 3 cm x 3 cm x 3 cm).	76
Figura 3.8. Microscópio eletrónico de varrimento JEOL JSM-7001F.	77
Figura 3.9. Etapas do ensaio de absorção de água: a) amostra sobre a pilha de papel de filtro; b) o azulejo é passado por um pano absorvente húmido para retirar o excesso de água; c) pesagem da amostra.	78
Figura 3.10. a) Provette de ensaio mostrando o método “cápsula húmida”; b) provetes no interior da câmara climática; c) câmara Fitoclima 300 EDTU da Aralab.	79
Figura 3.11. a) Máquina de ensaios mecânicos universal Instron 5566 onde foram efetuados os ensaios de flexão; b) amostra colocada nos 4 apoios.	80
Figura 3.12. Dispositivo para avaliação de massa volúmica aparente.	81
Figura 3.13. Processo de medição das massas volúmicas: a) colocação de cal no cone; b) abertura da tampa inferior; c) aspeto final do copo.	81
Figura 3.14. Máquina misturadora Hobart.	82
Figura 3.15. Teste de trabalhabilidade: a) dispositivo de testes de trabalhabilidade – mesa de trabalhabilidade; b) colocação de argamassa no molde; c) uso do batente para compactar a argamassa; d) amostra sujeita à ação de pancadas; e) medição do diâmetro de espalhamento.	82

Figura 3.16. Enchimento do copo usado no cálculo da massa volúmica aparente.	83
Figura 3.17. a) Tijolo após a aplicação do “salpico”; b) talas de madeira usadas para enformar a argamassa; c) amostras coladas após cerca de 3 meses na câmara climática.	84
Figura 3.18. a) Pastilhas coladas nas amostras com rosca para o parafuso de cabeça redonda; b) dinamómetro usado; c) pormenor do parafuso que liga a amostra ao aparelho.	84
Figura 3.19. a) Equipamento de medição de ultrassons; b) aquisição de dados.	85
Figura 4.1. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito da variação da concentração da solução para impregnações durante 180 min com soluções 5% e 10% de PB72 em acetona, para amostras dos séculos indicados.	88
Figura 4.2. Exemplo de regressão linear para determinar o coeficiente de absorção de água para a amostra do séc. 16 não tratada (NT) do grupo C.	89
Figura 4.3. Quantidade de água absorvida por área imersa do corpo cerâmico como função da raiz quadrada do tempo para o caso de amostras não tratadas (NT) e tratadas com solução de Paraloid B-72 a 5% e 10% em acetona para as amostras do grupo C (impregnação durante 180 min).	89
Figura 4.4. Comparação dos valores de C.I. obtidos com as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em PB72, para as amostras do grupo C dos séculos indicados (impregnação durante 180 min).	90
Figura 4.5. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) do grupo C e as amostras do grupo B [54] e as amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em PB72 para as amostras do grupo C e as amostras tratadas com 10% em PB72 (2 impregnações) do grupo B [54] para as amostras dos mesmos séculos.	91
Figura 4.6. Comparação dos valores obtidos da tensão de fratura para amostras dos séc. 17, 18, 19 e 19-20 não tratadas (NT) e amostras tratadas com solução 5% e solução 10% em PB72 (impregnação durante 180 min, valores relativos a um único ensaio para cada condição).	92
Figura 4.7. Comparação dos valores de tensão de fratura obtidos para as amostras não tratadas (NT) do grupo C e as amostras do grupo B [54] e as amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em PB72 para as amostras do grupo C e as amostras tratadas com 10% em PB72 (2 impregnações) do grupo B [54] para as amostras dos séc. 17, 18 e 19-20 (impregnações durante 180 min).	93
Figura 4.8. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito da variação da concentração de solução para tratamentos durante 180 min para os consolidantes acrílicos, PB72, E2067 e E4067.	96
Figura 4.9. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito da variação da concentração da solução e do tempo de imersão com soluções de PB72.	97
Figura 4.10. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: impregnação com consolidantes alcóxissilanos durante 180 min (TGV, mistura de TGV e PB72 e SBS).	97
Figura 4.11. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito do tempo de imersão para impregnações com soluções de polímeros derivados do GPTMS.	98

Figura 4.12. Curvas de absorção de água relativas às amostras não tratadas (NT) e às amostras tratadas com os produtos E2046, E4067 e PB72 com concentrações de 1, 5 e 10% e tempo de impregnação de 180 min. A amostra PB72-10-180 não está representada pois corresponde a trabalhos efetuados anteriormente [61].	100
Figura 4.13. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com soluções de polímeros acrílicos, nas concentrações indicadas, durante 180 min. Valor de C.I. da amostra PB72-10-180 retirado de [61].	101
Figura 4.14. Curvas de absorção de água relativas às amostras não tratadas (NT) e às amostras tratadas com PB72, com concentrações de 0.5, 1 e 5% em acetona, em que o tempo de tratamento foi 30 min ou 180 min.	102
Figura 4.15. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com as soluções de concentrações 0.5, 1 e 5% em PB72. O valor de C.I. obtido com impregnação com solução 10% em PB72 foi obtido previamente [61].	103
Figura 4.16. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com os polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).	104
Figura 4.17. Curvas de absorção de água para amostras não tratadas (NT) e para as amostras tratadas com GPTMS hidrolisado para os tempos de tratamento 30 min e 180 min. Designam-se por a, b e c amostras diferentes mas que sofreram o mesmo tratamento.	105
Figura 4.18. Curvas de absorção de água para amostras não tratadas (NT) e tratadas com híbrido GPTMS/DETA para os tempos de tratamento 10 min e 30 min. As designações a, b, c e d referem-se a amostras diferentes.	106
Figura 4.19. Comparação das curvas de absorção de água entre amostras não tratadas (NT), tratadas com GPTMS hidrolisado, híbrido GPTMS/DETA e outros tratamentos considerados adequados. As curvas apresentadas são representativas do comportamento médio.	107
Figura 4.20. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com GPTMS hidrolisado, híbrido GPTMS/DETA e outros tratamentos considerados adequados para os consolidantes acrílicos e para os alcoxissilanos.	108
Figura 4.21. Curvas de tensão-extensão para as amostras não tratadas (NT) e a amostra PB72-5-180.	110
Figura 4.22. Comparação dos valores da tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com os consolidantes acrílicos nas concentrações indicadas (impregnação durante 180 min).	111
Figura 4.23. Comparação dos valores da tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com diferentes concentrações e diferentes tempos de impregnação com Paraloid B-72.	112
Figura 4.24. Comparação dos valores obtidos para a tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).	113

Figura 4.25. Comparação dos valores obtidos para a tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros derivados do GPTMS.	114
Figura 4.26. Curvas de tensão-extensão para amostras não tratadas (NT) e amostras GPTMS, GPTMS/DETA e PB72-1-30.	115
Figura 4.27. Tensão de fratura em função da porosidade aberta determinada através dos ensaios de absorção de água, para a amostra não tratada (\square) e as amostras tratadas com os todos produtos acrílicos (Δ), alcoxisilanos (\circ) e polímeros obtidos por sol-gel e híbridos (\diamond). Através de um ajuste linear obtém-se $\sigma_f = -0.109op + 19.716$ (MPa).	116
Figura 4.28. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratadas e amostras tratadas com b) E2046 -10-180, c) E4067-10-180 e d) PB72-10-180.	117
Figura 4.29. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratada e amostras b) PB72-0.5-30, c) PB72-0.5-180, d) PB72-1-30, e) PB72-1-180, f) PB72-5-30 e g) PB72-5-180.	118
Figura 4.30. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratada e amostras b) TGV, c) TGVPB72-5, d) TGVPB72-10, e) SBS-115 (impregnação durante 180 min). ...	119
Figura 4.31. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratada e amostras b) GPTMS-30, c) GPTMS-180, d) GPTMS/DETA-10 e e) GPTMS/DETA-30.	120
Figura 4.32. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas com polímeros acrílicos (solução 10% em polímero acrílico e tempo de impregnação 180 min).	121
Figura 4.33. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas com PB72 nas concentrações e tempos de impregnação indicados.	122
Figura 4.34. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas alcoxisilanos nas formulações indicadas (impregnação durante 180 min).	123
Figura 4.35. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA nos tempos de impregnação indicados.	124
Figura 4.36. Comparação da porosidade aberta determinada através dos ensaios de absorção de água e da porosidade obtida por análise de imagens obtidas por MEV para a amostra não tratada (\square) e as amostras tratadas com os todos produtos acrílicos (Δ), alcoxisilanos (\circ) e polímeros obtidos por sol-gel e híbridos (\diamond).	127
Figura 4.37. Módulo de Young determinado através de ensaios de flexão e através de ultrassons, em função da concentração de produto protetor em amostras do grupo A tratadas com a) Elvacite 2046, b) Elvacite 4067, c) Paraloid B-72, d) mistura 50% (v/v) de Tegovakon V 100 e Paraloid-B72 (impregnações durante 180 min) e e) GPTMS/DETA.	131

Figura 4.38. Módulo de Young determinado por medições de ultrassons, $E_{ultrassons}$, em função do módulo determinado por ensaios de flexão, $E_{flexão}$ de amostras não tratadas e tratadas (Tabela 4.17). O ajuste linear dá origem a $E_{ultrassons} = 0.26E_{flexão} + 5.20$ (GPa).	132
Figura 4.39. Módulo de Young, determinado por medidas de velocidades de ultrassons e através de ensaios de flexão em função da porosidade medida através da análise de imagem e porosidade obtida através de ensaios de absorção de água, em amostras do grupo A não tratadas e amostras tratadas (impregnação durante 180 min).	133
Figura 4.40. Fotografias de a) amostra não tratada e de amostras tratadas com b) PB72-1-180, c) PB72-5-30, d) TGVPB72-10-180 e e) GPTMS/DETA-30, após os ensaios de arrancamento (diâmetro do varão = 25 mm).	135
Figura 4.41. Massa da amostra em função do tempo de ensaio e determinação do fluxo (declive da reta) para a amostra PB72-5-30.	136
Figura 4.42. Permeabilidade ao vapor de água (π) obtida em amostras com tratamentos: a) PB72 com concentrações de 0.5%, 1%, 5% e 10% (tratamento de 180 min), b) PB72 com concentrações de 0.5%, 1% e 5% (tratamento de 30 min), c) TGV e TGVPB72-5 e TGVPB72- 10 (tratamento de 180 min) e d) GPTMS/DETA (tratamento de 10 e 30 min).	137
Figura 4.43. Porosidade determinada nos ensaios de absorção de água em função da permeabilidade ao vapor de água obtida em amostras tratadas com produtos diferentes e não tratadas.	138
Figura 4.44. Isotérmicas de adsorção de azoto obtidas em amostras do grupo B, não tratadas e tratadas com dupla impregnação durante 180 min com solução 10% em Paraloid B72 (\square - amostras não tratadas; \triangle - amostras tratadas; símbolos abertos – adsorção; símbolos cheios – desadsorção).	140
Figura 4.45. Amostras do grupo B utilizadas nos ensaios de picnometria de hélio: a) séc. 16 não tratada e b) tratada e c) séc. 20 não tratada e d) tratada (solução 10% em PB72, dupla impregnação durante 180 min).	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Polímeros comerciais e as suas características (EMA – etilmetacrilato; MA – metilacrilato; EA – etilacrilato; MMA – metilmetacrilato; <i>i</i> BMA – isobutilmetacrilato; TEOS – ortossilicato de tetraetilo).	71
Tabela 3.2. Tabela resumo dos produtos utilizados, bem como formulação e tempo de imersão, para os grupos de amostras A, B e C.	74
Tabela 4.1. Massa de consolidante absorvido por unidade de massa da amostra (grupo C).	87
Tabela 4.2. Resultados obtidos a partir dos ensaios de absorção de água efetuados nas amostras do grupo C, com e sem tratamento: C.I. – capacidade de imbibição; A – coeficiente de absorção; <i>op</i> – porosidade aberta.	90
Tabela 4.2. (continuação) Resultados obtidos a partir dos ensaios de absorção de água efetuados nas amostras do grupo C, com e sem tratamento: C.I. – capacidade de imbibição; A – coeficiente de absorção; <i>op</i> – porosidade aberta.	91
Tabela 4.3. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em Paraloid B-72, durante 180 min, do grupo C.	92
Tabela 4.4. Efeito da concentração de Paraloid B-72 no módulo de Young determinado por ensaios de flexão e ensaios de ultrassons, em azulejos antigos do grupo C fornecidos pelo Museu Nacional do Azulejo. O tempo de tratamento foi 180 min.	94
Tabela 4.5. Massa de consolidante absorvido por unidade de massa da amostra (grupo A).	95
Tabela 4.6. Resultados dos ensaios de absorção de água, C.I., A e <i>op</i> para os consolidantes acrílicos E2046, E4067 e PB72.	99
Tabela 4.7. Resultados dos ensaios de absorção de água, C.I., A e <i>op</i> , para as amostras tratadas com produtos alcoxissilanos.	105
Tabela 4.8. Resultados dos ensaios de absorção de água, C.I., A e <i>op</i> para amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA.	107
Tabela 4.9. Resultados obtidos para os parâmetros de absorção de água nos ensaios após o tratamento de consolidação e após um ano do tratamento de consolidação.	109
Tabela 4.10. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros acrílicos nas concentrações indicadas, nos tempos de impregnação indicados.	110
Tabela 4.11. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).	112
Tabela 4.11. (continuação) Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).	113

Tabela 4.12. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA, nos tempos de impregnação indicados.	114
Tabela 4.13. Valores de porosidade calculada através de análise de imagem para as amostras indicadas.	125
Tabela 4.14. Comparação da porosidade das amostras do grupo A avaliado através de absorção de água e MEV com análise de imagem.	126
Tabela 4.15. Composição química média obtida por EDS da amostra não tratada e tratadas com soluções 5% e 10% de consolidantes acrílicos (impregnação durante 180 min).	128
Tabela 4.16. Composição química média obtida por EDS das amostras não tratadas e tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA.	129
Tabela 4.17. Módulo de Young determinado através de ensaios de flexão e através de medição da velocidade de ultrassons para todas as amostras do grupo A, não tratadas e tratadas com diferentes produtos.	130
Tabela 4.18. Valores da tensão de arrancamento por tração e tipo de arrancamento de amostras tratadas e não tratadas do grupo A (os desvios correspondem à média de pelo menos 3 amostras).	134
Tabela 4.19. Resultados dos ensaios de permeabilidade ao vapor de água: fluxo do vapor de água, (J), permeabilidade ao vapor de água (π) e espessura da camada de ar de difusão equivalente (SD).	137
Tabela 4.20. Resultados dos testes de adsorção de azoto.	141
Tabela 4.21. Resultados dos testes de picnometria de hélio (NT – amostras não tratadas e T – amostras tratadas).	142
Tabela 4.22. Comparação do volume de poros avaliado através de adsorção de azoto, picnometria de hélio, absorção de água e MEV com análise de imagem, nas amostras do grupo B (NT – amostras não tratadas e T – amostras tratadas).	143
Tabela 4.23. Módulo de Young determinado por ensaios de ultrassons em azulejos antigos fornecidos pelo Museu Nacional do Azulejo, do grupo B não tratadas e tratadas com PB-72-10-180.	146
Tabela 4.24. Efeito da humidade no módulo de elasticidade determinado por ultrassons em azulejos antigos. Amostras do grupo B tratadas com dupla impregnação durante 180 min em solução de concentração 10% em Paraloid-B72.	146

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE SÍMBOLOS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O azulejo e a sua história	1
1.2. O azulejo e a sua produção	9
1.2.1. <i>Matéria-prima</i>	9
1.2.2. <i>Metamorfismo industrial</i>	13
1.2.3. <i>Fábrica de Sant'Anna [29]</i>	17
1.2.4. <i>Processo de fabrico da Fábrica de Sant'Anna [30, 31]</i>	17
1.3. Conservação e proteção de edifícios históricos	20
1.3.1. <i>Degradação dos materiais de construção</i>	20
1.3.2. <i>Porosidade</i>	22
1.3.3. <i>Proteção e consolidação</i>	24
1.3.3.1. <u>Silicatos</u>	26
1.3.3.2. <u>Alcoxisilanos</u>	27
1.3.3.3. <u>Acrílicos</u>	28
1.3.3.4. <u>Polímeros fluorados</u>	30
1.3.3.5. <u>Nanomateriais</u>	30
1.3.3.6. <u>Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos</u>	30
1.4. Estudos em azulejos	33
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
2.1. Difração de raios-X	35

2.1.1. Difrátometro de raios-X	38
2.2. Adsorção de azoto	39
2.2.1. Adsorção física e adsorção química	39
2.2.2. Adsorção física de gases	40
2.2.3. Ciclos de histerese	43
2.2.4. Análise de isotérmicas de adsorção: modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	45
2.3. Picnometria de hélio	46
2.4. Microscopia Eletronica de Varrimento (MEV)	50
2.4.1. Funcionamento e características operacionais	50
2.4.2. Interação dos elétrons primários com a amostra	52
2.4.3. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) acoplada ao Microscópio Eletrónica de Varrimento	53
2.4.4. MEV e análise de imagem	54
2.5. Absorção de água por capilaridade	54
2.6. Permeabilidade ao vapor de água	57
2.7. Ensaio de resistência à flexão	59
2.8. Ensaio de arrancamento por tração	61
2.9. Ultrassons	62
2.9.1. Equipamento	64
3. MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1. Amostras e difração de raios-X	67
3.2. Polímeros	70
3.2.1. Polímeros comerciais	71
3.2.2. Impregnação dos azulejos com produtos comerciais	72
3.2.3. Preparação dos polímeros derivados de GPTMS e impregnação	73
3.3. Isotérmica de adsorção de azoto a -196°C	74
3.4. Picnometria de hélio	75

3.5. Microscópio Eletrônico de Varrimento (MEV)	76
3.6. Absorção de água por capilaridade	77
3.7. Permeabilidade ao vapor de água	78
3.8. Ensaios de resistência à flexão	79
3.9. Ensaios de resistência ao arrancamento por tração	80
3.10. Medições de ultrassons	84
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1. Amostras do grupo C (Museu Nacional do Azulejo)	87
4.1.1. <i>Massa de polímero absorvido no tratamento de consolidação</i>	87
4.1.2. <i>Ensaios de absorção de água por capilaridade</i>	88
4.1.3. <i>Ensaios de resistência à flexão</i>	92
4.1.4. <i>Ultrassons</i>	94
4.2. Amostras do grupo A	94
4.2.1. <i>Massa de polímero absorvido no tratamento de consolidação</i>	95
4.2.2. <i>Ensaios de absorção de água por capilaridade</i>	99
4.2.2.1. <u>Efeito do envelhecimento (ensaios de absorção de água após 1 ano do tratamento de consolidação)</u>	108
4.2.3. <i>Ensaios de resistência à flexão</i>	109
4.2.4. <i>MEV, análise de imagem e EDS</i>	116
4.2.4.1. <u>MEV</u>	116
4.2.4.2. <u>Análise de imagem associada à MEV</u>	121
4.2.4.3. <u>Comparação da determinação da porosidade através de MEV e análise de imagem e absorção de água</u>	126
4.2.4.4. <u>MEV-EDS</u>	128
4.2.5. <i>Ultrassons</i>	129
4.2.6. <i>Ensaios de arrancamento por tração</i>	133
4.2.7. <i>Permeabilidade ao vapor de água</i>	136
4.3. Amostras do grupo B	139

4.3.2. <i>Picnometria de hélio</i>	141
4.3.3. <i>Comparação da determinação da porosidade por vários métodos</i>	143
4.3.4. <i>Ultrassons</i>	145
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	147
5.1. Conclusões	147
5.2. Sugestões para trabalho futuro	150
6. BIBLIOGRAFIA	153
7. ANEXOS	169

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo descreve-se a introdução do azulejo em Portugal e a sua importância para o património cultural do país. Aborda-se a constituição das matérias-primas usadas no fabrico dos azulejos, bem como as reações que ocorrem durante a cozedura e que explicam o metamorfismo industrial. Descreve-se o processo de fabrico de azulejos de uma das fábricas mais antigas de Portugal, Fábrica de Sant'Anna, que usa um procedimento similar ao que se realizava no séc. 18. Faz-se também referência a produtos utilizados para a proteção e consolidação de materiais de construção pertencentes ao património cultural.

1.1. O azulejo e a sua história

A origem da palavra azulejo remonta à língua árabe, significando placa pintada e vidrada numa das faces, tendo na outra face, algum relevo ou rugosidade de forma a permitir o assentamento. Este termo apareceu em Portugal com a chegada dos primeiros exemplares de azulejo vindos da Andaluzia e do Levante, sendo referido pela primeira vez em forais manuelinos do séc. 16 [1]. O azulejo é, portanto, constituído por duas partes: um corpo cerâmico ou chacota e um vidrado. O lado não vidrado é designado por tardez.

O azulejo faz parte integrante do património cultural português sendo um registo cultural e artístico de estilos e linguagem ao longo dos séculos, acompanhando e testemunhando a vivência portuguesa. Na arte azulejar encontram-se registos de iconografia religiosa e mitológica e de cenas figurativas, bem como representações de episódios da história do país. Nas Figuras 1.1 e 1.2 apresentam-se exemplos de alguns painéis de azulejos.

O azulejo tem particular importância no panorama cultural português devido à longevidade do seu uso. Em Portugal, os primeiros vestígios de produtos cerâmicos vidrados foram encontrados no Mosteiro de Alcobaça e datam do séc. 13 [2]. A partir do séc. 16, o azulejo foi utilizado sem interrupção, com a inclusão nas estruturas arquitetónicas, como revestimento, quer no interior quer em fachadas exteriores. Para além de ser usado como revestimento exterior e interior, possui a vantagem de poder ser utilizado como pavimento, tomando o nome de ladrilho. A ampla utilização do azulejo prende-se com o facto de se tratar de um material económico, impermeável, de fácil aplicação e limpeza, resistente ao choque e à abrasão. Por outro lado, é um material que aumenta a qualidade estética dos espaços devido à possibilidade de escolha da representação pictórica e pelo facto de ser um material refletor de luz.



Figura 1.1. Painéis de azulejo da Quinta da Cadriceira, Torres Vedras, do acervo do Museu Nacional do Azulejo; a) Caça do leopardo; b) Macacaria. Casamento da galinha.



Figura 1.2. Igreja matriz de Carcavelos, Carcavelos.

No séc. 13, os revestimentos cerâmicos aplicados à arquitetura eram formados por placas de barro de formas geométricas, coloridas através da mistura de diversos corantes e vidro de óxido de chumbo (“zarcão”), usados especialmente na decoração do pavimento das abadias cistercienses. O mosaico é uma das formas mais duráveis de arte decorativa, tendo começado a ser usado na Mesopotâmia, de onde se espalhou para a Europa (Grécia, Itália e Espanha) e para o Norte de África e Médio Oriente (Líbia e Síria) [3]. O mosaico era formado por pequenas peças em pedra, terracota, mármore ou pasta cerâmica, camadas de argamassa e uma superfície vidrada [4, 5].

No séc. 14 o maior produtor de cerâmica na Península Ibérica era o reino muçulmano de Granada (Espanha). Os produtos cerâmicos com diversos revestimentos coloridos vidrados eram cortados em pedaços pequenos, transformando-se em mosaico, e eram aplicados em paredes ou pavimentos dispostos em desenhos geométricos. Esta técnica, designada por azulejo alicatado, que ainda é usada em Marrocos, requer um trabalho altamente especializado. Um exemplo desta técnica é ilustrada na Figura 1.3. Em Portugal, não foram encontrados paredes ou pavimentos cerâmicos decorativos pertencentes ao séc. 14 [2].



Figura 1.3. Azulejo Árabe, Granada (adaptado de [6]).

Durante o séc. 15, em Sevilha, a produção de mosaicos foi substituída pela manufatura de azulejos. Nessa altura, o azulejo começava a ter o mesmo significado que tem hoje em dia, ou seja, uma placa cerâmica quadrada vidrada num dos lados, com dimensões maiores que o mosaico. Durante o séc. 15, os motivos dos azulejos eram geométricos de modo a reproduzir o “alcatado”. As técnicas usadas para produzir azulejos eram a chamada “cuerda seca” ou a “cuenca”, em que o desenho era marcado por impressão no barro fresco através de um molde. O molde podia deixar cavidades, no método de “cuerda seca”, ou protuberâncias, no método de “cuenca”, que delimitavam as zonas a pintar [2]. Azulejos Hispano-Mouriscos importados de Sevilha, datando de 1503, foram encontrados no Palácio Real de Sintra (Figura 1.4), e em outros locais de Lisboa e Coimbra (Figura 1.5) [2, 4, 5].



Figura 1.4. Azulejos “corda-seca”, Sala das Pegas do Palácio Nacional de Sintra, Sintra.



Figura 1.5. Mosteiro Santa Clara a Velha, Coimbra.

Os motivos dos azulejos começaram a evoluir dos motivos geométricos mouriscos para temas com plantas e animais, progredindo gradualmente do estilo gótico para o renascentista [5]. No Palácio Nacional de Sintra, podem ver-se dos raros casos de azulejos hispano-mouriscos com motivos não geométricos (Figura 1.6).



Figura 1.6. Azulejos relevados com o motivo de vinha e gavinha, Sala de Dom Sebastião, Palácio Nacional de Sintra, Sintra.

No princípio do séc. 16, uma nova técnica chamada de “majólica” foi introduzida em Itália. Esta técnica consiste num primeiro passo de cozedura do corpo cerâmico, seguindo-se a pintura com pigmentos sobre uma primeira camada de óxido de estanho e uma segunda cozedura. Após esta terceira fase, o óxido de estanho torna-se branco opaco, incorporando os outros pigmentos [7]. Este método tornou possível o uso de novos pigmentos de cor azul, negro, roxo, verde e amarelo, e permitiu uma enorme variedade de temas figurativos e históricos [4, 5]. Os ceramistas italianos, que se tinham fixado na Flandres, introduziram esta técnica naquela região. Os azulejos do séc. 16 encontrados em Portugal foram importados não só de Espanha (Sevilha e Valência), mas também de Itália e da Flandres [2]. Após várias encomendas portuguesas a artistas da Flandres, alguns ceramistas flamengos começaram a estabelecer-se em Lisboa. As primeiras fábricas de manufatura de azulejo em Portugal, datam da segunda metade do séc.16 e eram geridas por ceramistas que haviam vindo de Antuérpia.

Desde o princípio do séc. 17 que Portugal produz azulejos de padrão, tendo por isso deixado de ser necessário importar azulejos e levando a que o uso de azulejo se espalhasse por todo o país. Os azulejos eram aplicados quer no interior quer no exterior dos edifícios, na cobertura de fachadas de igrejas, palácios e jardins. Os painéis representavam imagens de caçadas, batalhas e cenas religiosas e mitológicas [4, 5], como os que se reproduzem na Figura 1.7.



Figura 1.7. Sala dos Brasões, Palácio Nacional de Sintra, Sintra.

O séc. 17 é considerado o século do apogeu do azulejo em Portugal [5]. Neste século, os pintores de azulejos começaram a usar combinações de azulejos com outros ornamentos cerâmicos de modo a criar revestimentos de superfícies com grandes dimensões [5]. Um exemplo destes casos de liberdade artística e diversidade de figuras é reproduzido na Figura 1.8.



Figura 1.8. Azulejo enxaquetado, Sala das Galés, Palácio Nacional de Sintra, Sintra.

Devido à influência holandesa, no final do séc. 17, as pinturas policromáticas foram substituídas por pinturas a branco e azul [7, 8]. Esta tendência, foi inspirada pela porcelana chinesa e duraria até à primeira metade do séc. 18.

No final do séc. 17, os pintores de azulejos adquirem o estatuto de artistas e começam a assinar os seus trabalhos. O precursor desta tendência, no último quartel do séc. 17, foi Gabriel del Barco. Os seus trabalhos caracterizam-se por pintura livre com pinceladas rápidas e não limitadas ao contorno do desenho. Este estilo inovador iria abrir caminho ao período dourado do azulejo em Portugal, designado por “Ciclo dos Mestres” [5]. Esta época caracteriza-se pela criatividade das composições adaptadas aos espaços em que são inseridas. Deste período fazem parte os artistas António Pereira, Manuel dos Santos, António de Oliveira Bernardes, Policarpo de Oliveira Bernardes e o mestre que assinava apenas PMP. No reinado de D. João V assiste-se à produção em larga escala de azulejos para revestir superfícies muito extensas bem como para satisfazer as encomendas do Brasil [5, 9].

Após o terramoto de 1755, que deixou Lisboa parcialmente destruída, a necessidade de reconstrução levou à produção de azulejos de padrão em grande escala, por serem revestimentos baratos, rápidos de colocar e, ao mesmo tempo, elevavam o efeito estético das fachadas dos edifícios. As pinturas decorativas eram muito simples e podiam ser aplicadas quer mecanicamente quer manualmente, tal como acontece ainda, hoje em dia, em algumas fábricas. Enquanto no início do séc. 18 o rococó predomina como estilo (Figura 1.9), a partir do meio do séc. 18, a aristocracia, refletindo a influência do neoclassicismo, começa a preferir paisagens nos desenhos dos azulejos. Por sua vez, a Igreja continuava fiel aos temas religiosos.



Figura 1.9. Azulejo da fase de rococó, Quinta dos Azulejos, Lisboa.

No séc. 19, devido à ascensão da burguesia, foi encontrado um novo uso para o azulejo, passando a ser usado para cobrir a fachada de edifícios comuns por todo o país (Figura 1.10). Com a revolução industrial, desenvolveram-se técnicas de produção de azulejos em série e recorrendo a processos mecânicos introduziu-se a pintura por estampilha. Esta técnica consistia no uso de papel recortado, com o motivo a reproduzir, que era colocado sobre a superfície do azulejo e sobre o qual se passava uma trincha com tinta, dando origem ao desenho [2].



Figura 1.10. Azulejos de fachada, Ribeira do Porto, Porto.

Durante os séc.19 e 20, o azulejo seguiu a tendência estética das Artes, como a Arte Nova e a Arte Deco [4, 5]. Muito embora no início do séc. 20 tenha havido uma menor utilização do azulejo, na segunda metade desse século o azulejo é recuperado, refletindo a expressão artística de autores como Jorge Colaço, Jorge Barradas e Almada Negreiros [2, 5]. Presentemente, devido ao uso genérico de azulejo no interior e exterior de edifícios, podem encontrar-se painéis azulejares um pouco por todo o país. Como exemplo podem citar-se os

1. Introdução

painéis de azulejo das estações do Metro de Lisboa, criados por artistas como Maria Helena Vieira da Silva, Júlio Pomar, Júlio Resende (Figura 1.11), Manuel Cargaleiro, Sá Nogueira, Eduardo Nery e Maria Keil (Figura 1.12) [5].



Figura 1.11. Estação de Metro de Lisboa – Jardim Zoológico, Júlio Resende.



Figura 1.12. Estação de Metro de Lisboa – Rossio, Maria Keil.

Apesar do azulejo não ser uma invenção portuguesa, foi em Portugal que o azulejo manifestou maior desenvolvimento com formas mais originais e funcionais, que ultrapassaram a mera função decorativa, sendo utilizado com sentido arquitetónico (Figura 1.13).



Figura 1.13. Igreja do Carmo, Porto.

A importância do azulejo no património cultural Português está profusamente documentada no Museu Nacional do Azulejo (Figura 1.14), que exhibe uma das maiores coleções de azulejos, com exemplares que vão desde o séc.15 à atualidade.



Figura 1.14. Museu Nacional do Azulejo, Xabregas, Lisboa.

1.2. O azulejo e a sua produção

As matérias-primas e os parâmetros de processamento têm uma influência fundamental nas propriedades do corpo cerâmico dos azulejos [10, 11].

1.2.1. Matéria-prima

A principal matéria-prima usada no fabrico de cerâmicos é a argila. O termo argila é usado com vários sentidos, tendo cada profissional que contacta com este tipo de material a sua definição. No caso de um ceramista, a argila é vista como um material natural que misturado com água em quantidade adequada se torna numa pasta moldável. O termo argila está

1. Introdução

relacionado com materiais que são originados da ação da meteorização e/ou ação hidrotermal ou resultam da deposição de sedimentos fluviais, marinhos, etc. [12]. Neste sentido, podem ser definidos três conceitos:

- argila: rocha composta por minerais argilosos, podendo conter também minerais não argilosos, bem como matéria orgânica e outras impurezas. Fisicamente é caracterizada por possuir elevado número de partículas com diâmetro esférico equivalente $\leq 2 \mu\text{m}$. Quando pulverizada e misturada com uma quantidade de água adequada, adquire plasticidade. Após a secagem, adquire rigidez e consistência e, quando é cozida a temperatura elevada ($>1000^\circ\text{C}$) torna-se bastante dura. As propriedades das argilas são originadas pelos minerais argilosos que as constituem;

- minerais argilosos: são minerais que compõe as argilas e são característicos destas. São maioritariamente cristalinos e quimicamente são silicatos hidratados que contêm catiões de alumínio, magnésio, cálcio e ferro, entre outros. Estruturalmente apresentam-se em camadas ou folhas;

- material argiloso: qualquer material natural de granulometria fina, de textura argilácea. Os minerais argilosos podem ou não ser os componentes essenciais. Exemplos de materiais argilosos são as argilas, os argilitos e os xistos argilosos.

Os minerais argilosos são constituídos por elementos químicos que se arranjam em estruturas tridimensionais. Existem sete grupos de minerais argilosos, todos silicatos. Um grupo tem a forma de fitas. Os outros seis, cujos modelos estruturais estão organizados em folhas e camadas, recebem a designação de filossilicatos (do grego, *phylon*, folha). Os filossilicatos são, de uma forma geral, moles e de densidade relativa baixa. As folhas ou camadas de clivagem podem mostrar flexibilidade e elasticidade.

A argila mais importante para o fabrico de azulejos, o caulino, é constituída maioritariamente pelo mineral argiloso caulinite. A Figura 1.15 mostra o modelo estrutural deste mineral revelando a sua estrutura lamelar. Cada camada estrutural é constituída pela agregação entre uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). A ligação entre camadas estruturais contíguas é feita por pontes de hidrogénio entre os iões de O^{2-} e os grupos OH^- dos planos atómicos adjacentes [12].

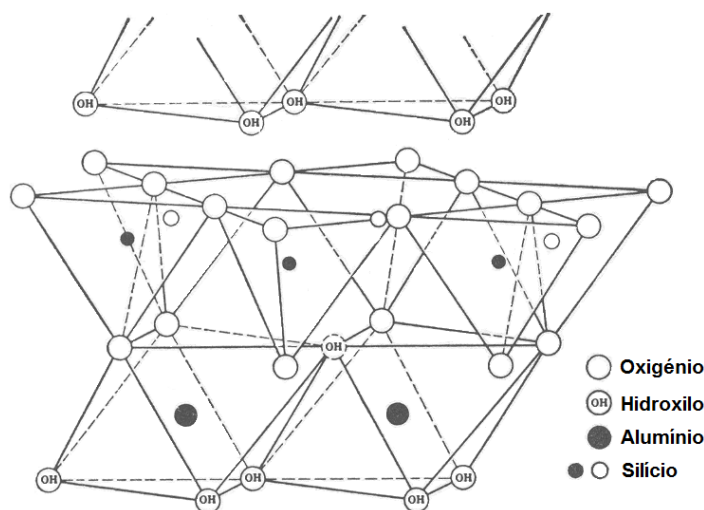


Figura 1.15. Estrutura tridimensional da caulinite (adaptado de [13]).

A composição das pastas cerâmicas usadas no fabrico dos azulejos sofreu alteração ao longo do tempo. A argila foi substituída por misturas de argilas com pó de quartzo, obtendo-se uma chacota branca que não necessita de óxido de estanho para a impressão do desenho [2].

No fabrico de produtos cerâmicos são quase sempre utilizadas matérias-primas naturais cuja composição pode variar largamente, tendo por isso de ser ajustadas em conformidade, de forma a manter inalteradas as várias etapas do processamento e as características do produto final. As propriedades finais dependem exclusivamente das frações dos componentes na mistura, ou seja, o valor da propriedade é função das proporções desses componentes e é inteiramente determinado por elas. A escolha das matérias-primas deverá ser criteriosa e é fundamental para se produzir um produto cerâmico e, particularmente no caso do azulejo, um produto de boa qualidade. As matérias-primas que constituem as pastas cerâmicas são: argilas, feldspatos, quartzo e impurezas como calcite, dolomite e óxido de ferro [14].

As argilas utilizadas na produção de cerâmica podem ser divididas em argilas puras e argilas impuras (Figura 1.16). As argilas puras dividem-se em caulino e argilas refratárias. O caulino é um pó branco que é a base da porcelana. As argilas refratárias não são completamente puras podendo conter até cerca de 6% de impurezas, impurezas estas que funcionam como fundentes, baixando por isso o ponto de fusão da argila. As argilas impuras podem ser divididas em argilas fundentes e argilas vitrificáveis. As argilas fundentes são as mais usuais e normalmente contêm óxidos de ferro misturados com o caulino, o qual confere ao material cerâmico o tom característico vermelho ou amarelo após a cozedura. Os óxidos de ferro funcionam como fundentes e reduzem a refratividade destas argilas.

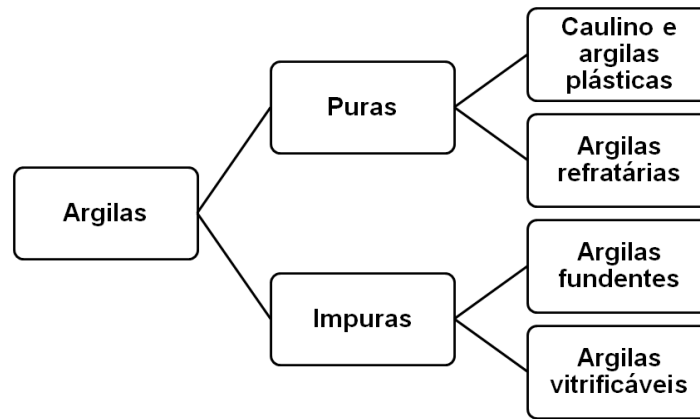


Figura 1.16. Tipos de argilas (adaptado de [15]).

As argilas vitrificáveis contêm uma maior percentagem de sílica livre (areia), quando comparadas com as argilas fundentes. Este facto torna as argilas menos plásticas e refratáveis mas também diminui a contração e facilita a secagem das mesmas. Embora a sílica livre diminua a resistência mecânica, quando funde, endurece o produto e origina produtos impermeáveis após a cozedura.

Dos muitos tipos de argila existentes são produzidas pastas cerâmicas que se utilizam no fabrico de utensílios cerâmicos como azulejos, telhas, tijolos, etc. Para cada tipo de produto cerâmico, a produção de pastas argilosas necessita do acréscimo ou da retirada de elementos da sua composição [16]. A alumina livre presente nas argilas pode aumentar ou diminuir o ponto de fusão, conforme o tipo de alumina. Este produto reduz a plasticidade e a resistência mecânica, mas também diminui as deformações. Os óxidos de metais alcalinos (como K_2O e o Na_2O) facilitam a secagem e a cozedura funcionando como fundentes e originando porosidade, mas reduzem a plasticidade. O carbonato de cálcio atua como fundente e torna a cerâmica mais clara. A matéria orgânica torna a argila mais escura e confere-lhe porosidade e plasticidade. A água é o elemento que aparece em todas as argilas, podendo encontrar-se em três formas:

- água de constituição, que faz parte da estrutura;
- água de plasticidade, que adere à superfície das cristalites;
- água de capilaridade, que preenche os poros e vazios.

Apesar de existir uma grande diversidade de argilas, existem propriedades comuns, tais como a plasticidade, a contração e o efeito do calor [17]. Relativamente à plasticidade, as argilas dão origem a uma pasta moldável quando misturadas com água. Este comportamento deve-se à forma lamelar das cristalites de argila que permite a existência de uma película de água entre duas lamelas. Além da quantidade de água presente na película

intra-lamelar, a plasticidade depende também do tamanho, formato e comprimento dos cristalites, bem como da presença de outros materiais.

A contração é uma propriedade que se manifesta por uma redução de volume resultante de uma secagem ou cozedura. Está diretamente relacionada com a plasticidade, uma vez que os fatores que aumentam a plasticidade também aumentam a contração. Quando se procede à secagem, o volume que era ocupado pela água é esvaziado, o que leva à contração. Como a contração não é uniforme, a pasta de argila pode deformar-se. A contração é proporcional ao grau de humidade e à tensão de capilaridade, variando com a composição química da argila.

Durante o fabrico de produtos cerâmicos, o efeito do calor sobre as argilas é extremamente importante, principalmente na secagem e cozedura de peças já moldadas, onde se dão as transformações de estrutura e composição que são responsáveis pelas suas propriedades finais. De uma forma geral, os fenómenos que ocorrem numa pasta de argila sujeita ao efeito do calor são os seguintes:

- até cerca de 200°C dá-se a eliminação de água livre e de água coloidal ou intra-lamelar, bem como de água proveniente da matéria orgânica;
- entre 350 e 650°C dá-se a combustão das substâncias orgânicas contidas na pasta argilosa e a dissociação de compostos sulfurosos;
- entre 450 e 650°C dá-se a decomposição dos minerais de argila, com libertação de água de constituição (quimicamente combinada na caulinite);
- acima de 700°, iniciam-se as reações químicas da sílica e da alumina com elementos fundentes, dando origem a alumino-silicatos complexos que dão ao corpo cerâmico características como a dureza, estabilidade, resistência física e química;
- entre 800 e 950°C os carbonatos de cálcio e magnésio (calcite e dolomite, respetivamente) decompõem-se, libertando CO₂;
- acima de 1000°C os alumino-silicatos que estão sobre a forma vítrea começam a amolecer, assimilando pequenas partículas menores e menos fundentes, dando ao corpo cerâmico maior dureza e impermeabilidade, com contração considerável.

1.2.2. Metamorfismo industrial

O padrão de difração de raios-X do corpo cerâmico dos azulejos fornece informação relativamente ao processo de manufatura, já que o produto final depende não só da composição da pasta usada para fabricar os azulejos mas também das condições de cozedura, em particular da duração da cozedura, da velocidade de aumento da temperatura,

1. Introdução

bem como da temperatura atingida no forno [14, 18-23]. De facto, durante a etapa de cozedura, os minerais que constituem a matéria-prima sofrem o chamado “metamorfismo industrial”, ou seja, o aparecimento de novas fases derivadas das originais. Exemplos destas novas fases são a gehlenite, mulite, diopsídio, wollastinite e albite/anortite. Uma indicação da temperatura atingida no forno de cozedura pode ser obtida a partir da presença das novas fases formadas. Na Figura 1.17, representam-se as temperaturas para as quais as fases mineralógicas são estáveis.

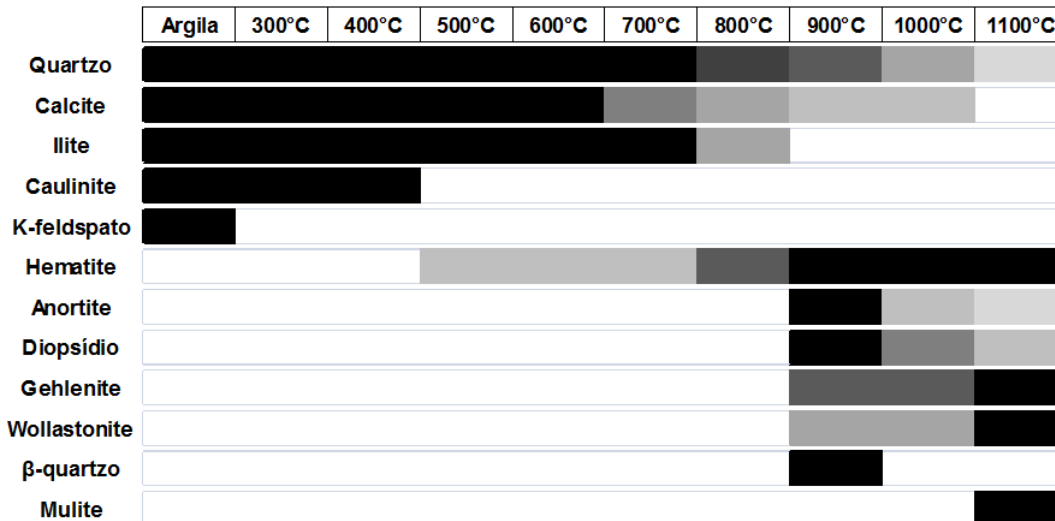


Figura 1.17. Presença de fases mineralógicas com a temperatura (preto – presente; cinzento – menor presença). (adaptado de [24]).

Tal como se referiu anteriormente, as matérias primas que constituem as pastas cerâmicas usadas na produção de azulejos são essencialmente formadas por minerais de argila, tendo como principais impurezas carbonatos, como a calcite (CaCO_3) ou a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), quartzo (SiO_2), feldspatos e, em alguns casos, hematite. Os carbonatos atuam como fundentes, razão pela qual os antigos oleiros escolhiam argilas ricas em carbonatos já que a energia necessária para a cozedura era menor, facto evidenciado através da descoberta de carbonatos em cerâmicas romanas [11,18, 24, 25].

Na ausência de carbonatos, e a temperaturas superiores a 800°C, as modificações estão reduzidas a modificações estruturais onde uma fase de baixa temperatura se decompõe e se transforma completamente numa fase de temperatura elevada, sem grandes modificações de composição [18, 21]. Por exemplo, a muscovite sofre uma mudança de fase de estado sólido a temperaturas entre 800 e 1000°C originando uma mistura de mulite e feldspato de potássio.

Durante o processo de cozedura do corpo cerâmico podem ocorrer várias reações. Até 700°C, o processo de cozedura não induz transformações mineralógicas significativas, excetuando alterações devidas à desidroxilação, quando a temperatura atinge os 400-500°C. Este processo é lento, podendo a desidroxilação ocorrer até cerca dos 900°C, tendo

um papel significativo nas transformações mineralógicas que ocorrem a partir da temperatura de 700°C [21, 23].

Assim, a cerca de 500°C, a desidroxilação da caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) origina metacaulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), de acordo com a equação (1.1) [23, 26]:



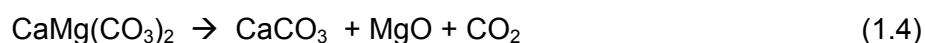
Por aquecimento a cerca de 950°C, forma-se uma espinela de Al-Si ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) segundo a equação (1.2):



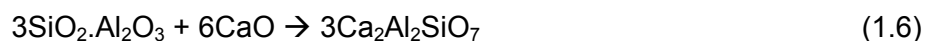
A transformação parcial do quartzo em cristobalite está ligada à formação da mulite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que advém da transformação descrita pela equação (1.3) que ocorre a cerca de 1200°C:



A dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) inicia a decomposição, segundo a equação (1.4) a aproximadamente 700°C, enquanto a calcite (CaCO_3), que a partir de 650°C se torna muito instável, decompõe-se a temperaturas superiores (830-870°C) segundo a reação (1.5):



Em argilas ricas em carbonatos tanto a gehlenite como a wollastonite nucleiam entre 800 e 900°C, em vez de ocorrer o aparecimento de mulite [23, 27], tornando-se as fases mais importantes a temperaturas superiores (1100°C). A gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) é formada pela reação entre CaO, Al_2O_3 e SiO_2 , sendo o primeiro derivado da decomposição do carbonato de cálcio, e os outros dois óxidos resultado da desidroxilação de filossilicatos, ou seja, formando uma mistura amorfa de $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [28]. A equação que traduz a formação da gehlenite é:

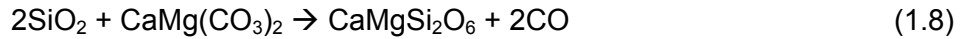


A wollastonite (CaSiO_3) pode formar-se na interface carbonato-quartzo através da seguinte reação:

1. Introdução



A reação entre o quartzo e a dolomite pode originar diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) a partir de 900°C , segundo a equação [18]:

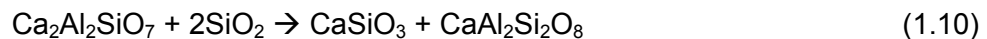


A 900°C , a anortite ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$) começa a ser formada a partir da calcite, ilite (mica, $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e quartzo:



ocorrendo ainda a formação de sanidina (KAlSi_3O_8).

Se forem atingidas temperaturas superiores a 1100°C , a gehlenite pode reagir com o quartzo para formar wollastonite (CaSiO_3) e anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [23, 27]:



A anortite pode também ser formada por reação da gehlenite e argila amorfa, após a desidroxilação:



De acordo com as reações (1.10) e (1.11), a gehlenite funciona como um composto intermediário originando anortite e wollastonite ou somente anortite. Quando ocorre a reação (1.10), há uma redução significativa de gehlenite [18, 21, 22].

A 950°C a ilite já não está presente, o diopsídio aumenta drasticamente enquanto a gehlenite se mantém inalterada. Por outro lado, o CaO e a argila amorfa estão ausentes. A 1050°C , não se observa a presença de gehlenite, o diopsídio aumenta, atingindo o seu valor máximo. A temperaturas superiores (1000 a 1100°C), a ilite (filossilicato) já não é detetada, sendo transformada em sanidina (KAlSi_3O_8), mulite e um produto de fusão, como demonstra a seguinte equação [18]:



1.2.3. Fábrica de Sant'Anna [29]

Em Portugal ainda existem fábricas que produzem azulejos por processos artesanais, de que é exemplo a Fábrica de Sant'Anna. Nesta fábrica todas as suas peças são produzidas artesanalmente, desde a preparação do barro até à vidragem e pintura manual, mantendo

os mesmos processos desde 1741, data da fundação da empresa. Nesta data, a fábrica situava-se na Rua de Santana, na zona da Lapa em Lisboa, nos terrenos que hoje em dia são ocupados pela Avenida Infante Santo. Atualmente a empresa está instalada na Calçada da Boa-Hora na Ajuda.

Após o terramoto de 1755, a Fábrica de Sant'Anna e as suas congéneres conheceram grande crescimento, pelo facto do Marquês de Pombal ter recorrido às fábricas de cerâmica para produzir azulejos, os quais foram usados profusamente em substituição de pedra, que se tornara demasiado cara. Ao longo de mais de 250 anos de vida, a Fábrica de Sant'Anna afirmou-se no mercado contando com uma coleção de oito mil desenhos, ainda que parte do espólio artístico tenha sido destruído num incêndio há cerca de 30 anos.

A Fábrica de Sant'Anna exporta cerca de 85% da sua produção, sendo o maior mercado o norte-americano, mas vendendo peças para países da Europa e da Ásia, dedicando-se igualmente ao restauro ou reprodução de peças antigas. A fábrica produz cerca de 30 mil azulejos por mês, assim como outras peças cerâmicas, como por exemplo, jarras, floreiras, bacias, etc. As peças artísticas são pintadas à mão, tendo a assinatura Sant'Anna.

Atualmente, a fábrica emprega cerca de 40 pessoas com uma média etária de aproximadamente 50 anos, com larga experiência em cerâmica.

Tal como anteriormente se referiu, o fabrico de azulejos na Fábrica de Sant'Anna usa métodos artesanais, desde a recolha do barro até à vidragem e pintura manual, semelhantes aos usados desde a sua fundação, havendo apenas a registar a substituição dos fornos de lenha por fornos elétricos ou a gás. De facto atualmente já raramente acendem os fornos de lenha que coziam centenas de azulejos a 1000°C. Os fumos expelidos pelos fornos de lenha deixaram de ser compatíveis com os requisitos ambientais. Os fornos elétricos ou a gás, para além de ambientalmente mais limpos, permitem um manter a temperatura durante o tempo desejado, sem a supervisão constante dos operários, ao contrário do que ocorria nos fornos de lenha que tinham de ser constantemente alimentados (dia e noite), o que não era prático nem funcional.

1.2.4. Processo de fabrico da Fábrica de Sant'Anna [30, 31]

O processo de fabrico dos azulejos inicia-se com a mistura da matéria-prima, o barro, com água num depósito com agitação constante. A mistura obtida passa de seguida por uma prensa (Figura 1.18a) para remover o excesso de água e ar, de modo a obter a pasta com a consistência adequada ao fabrico dos azulejos. A pasta obtida é armazenada em blocos como se exemplifica na Figura 1.18b.

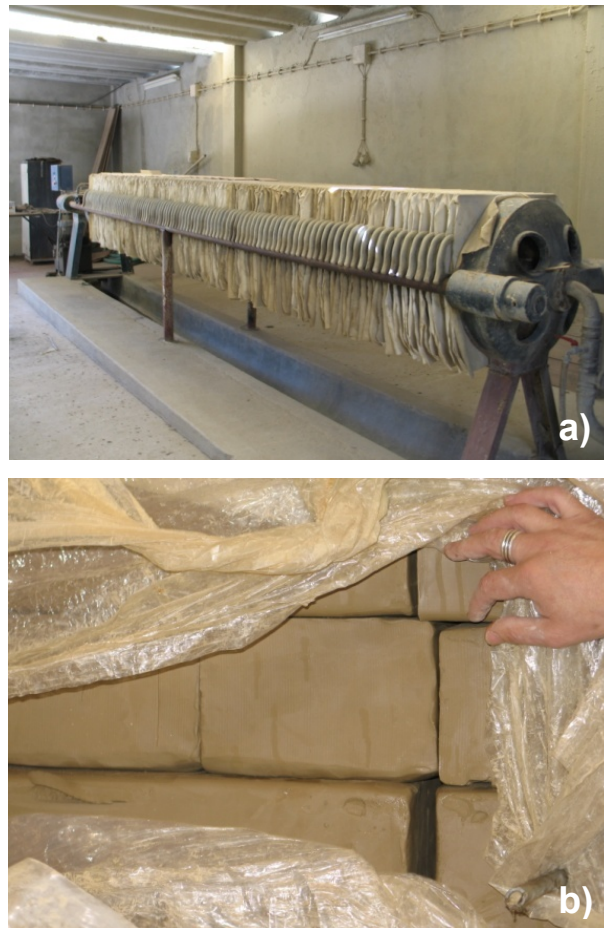


Figura 1.18. Fábrica de Sant'Anna: a) prensa e b) pasta cerâmica armazenada.

Posteriormente, os blocos de barro são prensados, cortados (Figura 1.19) e passados por areia na parte que virá a ser o tardoz, de forma a criar rugosidade com o objetivo de melhorar a aderência do azulejo à parede quando este for assentado.



Figura 1.19. Máquina de corte.

Seguidamente, o corpo cerâmico é colocado sobre tábuas de madeira e levados para uma divisão arejada, para uma primeira secagem, sendo posteriormente, aparados e colocados a

secar uns sobre os outros com uma pedra no topo do empilhamento de modo a evitar que encurvem (Figura 1.20). Esta segunda secagem pode durar dois meses, sendo controlada visualmente por um técnico experiente.



Figura 1.20. Primeira secagem do corpo cerâmico dos azulejos.

Após esta etapa, os azulejos são colocados num forno para uma primeira cozedura ou chacotamento. O tratamento térmico tem início com um aquecimento gradual para evitar a quebra do azulejo, sendo o aquecimento até aos 400°C efetuado com a chaminé do forno aberta para que a humidade e os produtos resultantes das diversas reações produzidas entre os minerais existentes no barro se libertem. Após um patamar a 400°C, o aquecimento prossegue gradualmente até atingir a temperatura máxima de 1020°C, sendo o forno desligado de seguida. O aquecimento pode demorar sensivelmente 8 horas, seguindo-se um período de arrefecimento de cerca de dia e meio. Nesta etapa de cozedura, é colocado um peso em cima de cada pilha de azulejos.



Figura 1.21. Processo de vidragem do azulejo.

Depois da primeira cozedura os azulejos são vidrados. O processo de vidragem consiste na aplicação de um vidrado cerâmico, isto é, uma mistura de vários óxidos misturados com água. A solução é apenas aplicada num dos lados do corpo cerâmico, ficando o lado sem vidrado (tardoz) sem ser recoberto (Figura 1.21). O vidrado fica seco em poucos segundos e passa-se uma escova pelas zonas laterais e tardoz, de modo a remover o excesso de vidrado, evitando a colagem dos azulejos durante a segunda cozedura.

Após a vidragem, os azulejos são pintados à mão, com vários pigmentos, ficando prontos para a segunda cozedura. Esta é efetuada num forno elétrico ou a gás a cerca de 980°C.

Depois da conclusão do processo de fabrico, e antes de serem embalados, os azulejos são sujeitos a um controlo de qualidade baseado numa análise visual e no teste designado por “toque metálico”, para verificar a existência de defeitos nas peças.

Apesar de todo o processo de fabrico se realizar de acordo com um processo artesanal é importante referir que as matérias-primas são inicialmente testadas em laboratório, fazendo-se igualmente controlo da qualidade das peças produzidas.

1.3. Conservação e proteção de edifícios históricos

1.3.1. Degradação dos materiais de construção

Edifícios como, por exemplo, os monumentos históricos, são essencialmente formados pelos seguintes materiais de construção: pedra, argamassa, cerâmicos e vidros. Num grande número de casos, estes materiais encontram-se expostos a vários agentes que causam a sua degradação.

As principais causas da degradação de materiais de construção em monumentos históricos são [32-38]:

- agentes geológicos, que consistem numa série de causas relacionadas com os movimentos e cedências da base natural onde estão inseridos os materiais, que originam o aparecimento de estados de tensão diferentes do preexistente. Por exemplo, fenómenos naturais como terremotos, fogos e corrosão, causam o deslocamento das fundações e modificam a geometria do monumento. Pequenas mudanças na geometria podem alterar seriamente o equilíbrio de um monumento e podem causar o seu colapso;

- agentes climáticos e meteorológicos, constituídos essencialmente por infiltrações de água da chuva, incidência solar, poluição atmosférica e vento. Estão também inseridos nestes agentes o ataque químico e físico devido a transferência e transporte de sais, dilatações devidas a diferentes condições de humidade e evaporação, bem como ciclos com diferentes temperaturas como gelo/degelo;

- agentes biológicos, que se podem dividir em plantas, bactérias, animais aquáticos e domésticos. A biodeterioração é determinada por dois grandes fatores: a bioreceptividade dos materiais de construção (devida à estrutura e composição química) e a contaminação microbiana (determinada por fatores climáticos). Os organismos biológicos produzem biofilmes coloidais na superfície dos monumentos, que contraindo e dilatando podem causar tensões originando a diminuição da resistência mecânica do material. A biocorrosão acidolítica (através de bactérias acidofílicas produtoras de ácido sulfúrico) e oxidoreductiva (por exemplo, a corrosão catódica originada por bactérias que utilizam hidrogénio) também causam deterioração de materiais de construção e podem ser bastante prejudiciais, especialmente no caso pedra calcária;

- agentes humanos, como tráfego rodoviário, vandalismo, terrorismo, negligência e turismo;

- agentes poluentes, como suspensões de pó e produtos gasosos como SO_2 , NO e CO_2 . Estes compostos ao dissolverem-se em água originam soluções ácidas, com ácido sulfúrico e ácido nítrico, podendo reagir com materiais calcários, aumentar o conteúdo em sais nos materiais de construção, que pode levar à formação igualmente gerar microfissuras devido a modificações significativas do volume do sal. O perigo da poluição do ar é mais sério em regiões húmidas devido à humidade poder acumular poluentes atmosféricos na superfície dos monumentos.

A Figura 1.22. resume as causas da degradação nos materiais de construção de monumentos históricos.

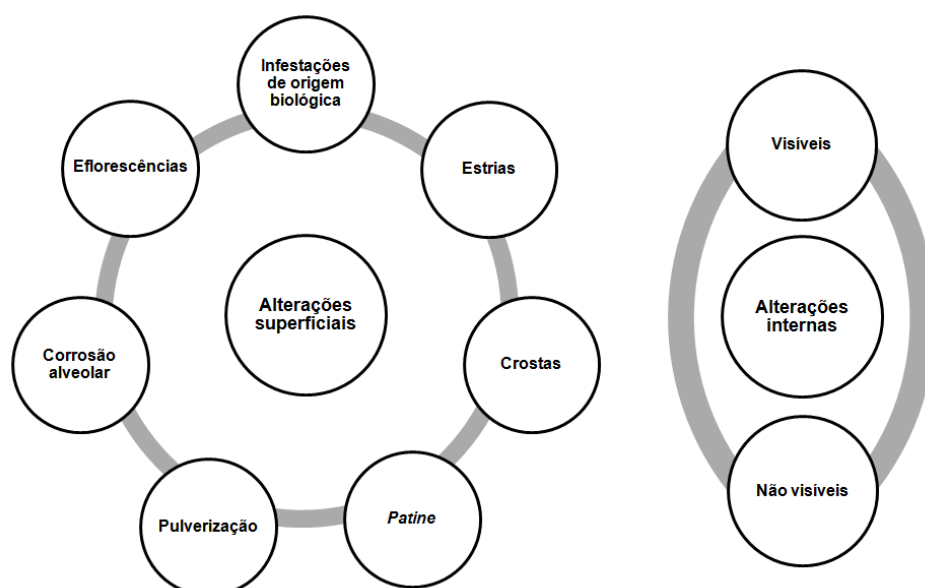


Figura 1.22. Efeitos da degradação de materiais de construção.

1. Introdução

As patologias que afetam as superfícies revestidas com azulejos são de natureza diferente [34, 36, 37]. Por exemplo, a delaminação entre o vidro e a chacota causa a rotura e quebra do vidro, que é acelerada pela humidade ou pela cristalização de sais entre o vidro e a chacota [36]. As anomalias detetadas em revestimentos azulejares podem ser classificadas do seguinte modo [34, 37]:

- separação ou descolagem do azulejo;
- fissuração dos componentes do sistema azulejar, que inclui o azulejo, o substrato e o material de ligação;
- degradação dos azulejos ou do material de união;
- anomalias estéticas.

Dentro de cada uma destas classes existem vários grupos que, no entanto, não serão descritos neste documento.

1.3.2. Porosidade

O estudo da composição e porosidade dos materiais usados em monumentos e objetos de interesse artístico e cultural é fundamental para a sua conservação. A deterioração dos materiais cerâmicos, nomeadamente azulejos, está relacionada com a sua porosidade que desempenha um papel importante na interação entre o material e o ambiente em que está inserido.

Com efeito, a porosidade de um material tem uma grande influência nas suas propriedades físicas e mecânicas e está relacionada com a sua durabilidade. Materiais com elevada porosidade, como o corpo cerâmico dos azulejos, argamassas e cimentos, têm elevada capacidade de absorção de água, baixa densidade, tendência para serem pouco duráveis e resistentes, e são suscetíveis a ataques por gelo e sais [39-42]. Na literatura é frequente encontrarem-se estudos onde foi determinada a porosidade em materiais de construção, nomeadamente em mármore [43, 44] e outros tipos de pedra [45-48], cimento [40, 49, 50] e argamassa [41, 42, 51-53]. No entanto, há muito poucos exemplos de trabalhos publicados sobre a porosidade de azulejos [54-56]. Contudo, é importante caracterizar a estrutura porosa do corpo cerâmico dos azulejos de forma a compreender melhor como preservar as suas propriedades e prevenir e minimizar danos a longo prazo.

A porosidade (P) é definida através da razão entre o volume ocupado pelos poros ou vazios (V_p) e o volume total do material (V):

$$P = \frac{V_p}{V} \quad (1.13)$$

A estrutura porosa dos materiais influencia a sua permeabilidade à água e ao vapor de água, bem como a sua resistência mecânica. A estrutura porosa é a via de transporte de agentes deteriorantes (químicos e biológicos) e os poros podem ser local de iniciação e propagação de fissuras que afetam as propriedades mecânicas do material [42, 45]. Por exemplo, a diminuição da humidade relativa resulta na precipitação de sais solúveis que pode causar dano devido a tensões induzidas pela mudança de volume (ex: eflorescências). A presença de descontinuidades e falhas superficiais, onde se podem iniciar fissuras, diminuem a resistência mecânica do material, favorecendo a quebra deste. As falhas limítrofes estão relacionadas com limites de grão ou fronteiras de fases cristalinas, poros ou fissuras pré-existentes. As fissuras pré-existentes fornecem um caminho para novas fissuras se propagarem, enquanto os poros podem facilitar a propagação de fissuras ou eventualmente parar uma fissura em propagação [47]. Deste modo, materiais com igual volume poroso podem ter comportamentos diferentes quando sujeitos a condições mecânicas e ambientais diferentes.

O sistema poroso de um sólido pode ser constituído por poros de diferentes tamanhos e formas. A propriedade mais importante dos poros é a sua largura, ou seja, o diâmetro, no caso de um poro cilíndrico, ou a distância entre os lados de um poro tipo fenda. Na Figura 1.23 encontram-se ilustrados os vários tipos de poros que podem ser encontrados num sólido poroso, segundo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

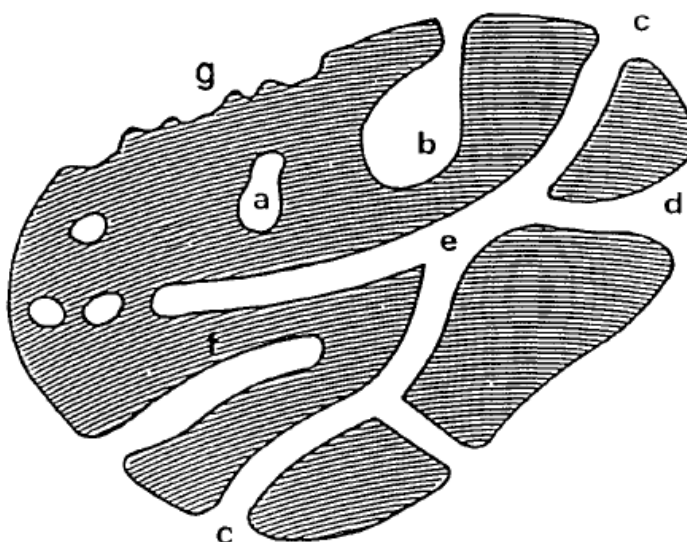


Figura 1.23. Representação da secção transversal de um material poroso hipotético com vários tipos de poros: (a) poro fechado; (b) poro aberto numa extremidade ou poro cego, em forma de "tinteiro" ou "garrafa"; (c) poro aberto em forma de cilindro; (d) poro aberto em forma de fenda; (e) poro aberto que atravessa o material; (f) poro aberto numa extremidade ou poro cego; (g) rugosidade da superfície externa do material (adaptado de [57]).

Igualmente segundo a IUPAC, os poros podem ser classificados consoante o seu tamanho em: microporos, mesoporos ou macroporos. Os microporos apresentam dimensões inferiores a 2 nm, enquanto os mesoporos têm dimensões entre 2-50 nm e os macroporos são constituídos por poros com dimensões superiores a 50 nm [58]. Recentemente, a gama de microporosidade foi subdividida em submicroporos: ultramicroporos (<0.7 nm) e supermicroporos (0.7-2 nm).

A porosidade de um material pode ser caracterizada através de várias técnicas sendo que as mais comuns envolvem a penetração de um gás ou líquido no sistema poroso. Noutros métodos, envolvendo, por exemplo, o tratamento de imagem, contam-se os poros numa área/volume determinada/o fornecendo uma estimativa da porosidade total. A porosidade total pode também ser determinada a partir de medições independentes da densidade aparente e da densidade total. O valor obtido está dependente da estrutura porosa do material e da sensibilidade da técnica utilizada para os vários tamanhos e volumes de poros. Vários métodos têm sido aplicados na caracterização da porosidade em amostras usadas no património cultural, como por exemplo, a absorção de água [41, 43], adsorção de azoto [55, 56], picnometria de hélio [59, 60] e análise de imagem associada a microscopia eletrónica de varrimento [54].

1.3.3. *Proteção e consolidação*

A proteção de monumentos históricos é uma questão multidisciplinar e encontra-se entre dois mundos incompatíveis, o mundo antigo e o mundo novo.

No passado, a consolidação de monumentos usando meios pouco apropriados, como buchas de ferro, argamassas de cal, cimento, gesso e resinas inadequadas, causou efeitos negativos na aparência do monumento e posterior dano. O aumento da consciência da necessidade de utilizar produtos de proteção mais compatíveis com os materiais usados nas construções contribuiu para o aparecimento de uma larga variedade de produtos usados no tratamento de restauro.

Diferentes tipos de revestimentos poliméricos têm sido usados na proteção de monumentos históricos. A proteção de monumentos usando estes revestimentos deve cumprir uma série de critérios para garantir que atuam de forma adequada. Isto criou desafios para a ciência de materiais e de superfícies. Alguns dos desafios são [35]:

- os revestimentos poliméricos têm de ser capazes de controlar a absorção de água líquida e permitir a sua eliminação como vapor. Assim, não devem bloquear completamente a porosidade ou reduzir significativamente a taxa de transporte de humidade através do material, tornando-o vulnerável ao dano devido a ciclos de gelo/degelo;

- o polímero sintético tem de ser solúvel em solventes adequados durante a síntese e durante o processo de revestimento. Os tratamentos baseados em soluções aquosas com pH neutro são normalmente preferidos. As temperaturas de polimerização e reticulação deverão ser próximas da temperatura ambiente. O revestimento final deverá ser removível (ex: via solvente apropriado) sempre que se notem problemas ou quando um produto mais recente e melhor esteja disponível, tendo sempre em atenção que o processo de remoção não danifique o monumento;
- a espessura do revestimento polimérico deve ser a maior possível para aumentar as propriedades hidrofóbicas e a durabilidade. No entanto, a transparência do revestimento tem a tendência de diminuir com o aumento da espessura. Assim, a espessura deve ser otimizada para satisfazer os critérios de hidrofobicidade, transparência e durabilidade;
- os revestimentos poliméricos têm de ser estáveis a alterações de condições climáticas e efeitos negativos da radiação ultravioleta do sol. Devem também ser capazes de resistir à gama de variações de temperatura a que o monumento irá estar sujeito;
- a película de revestimento deverá ser compatível com a superfície dos monumentos, igualar as propriedades físicas e degradar-se com a mesma velocidade que o material não degradado.

Os revestimentos poliméricos, especialmente os que apresentam elevada hidrofobicidade, são usados para diminuir ou parar a deterioração de monumentos históricos. A maioria dos materiais modernos que têm vindo a ser aplicados como tratamento para pedra nos últimos anos, têm sido desenvolvidos maioritariamente para outros fins, principalmente para aplicações industriais, e a sua aplicação em monumentos tem sido secundária.

Os polímeros que são usados como materiais protetores em conservação, conferem propriedades como transparência, ausência de cor, boa estabilidade química, boa penetração no substrato, aumento da resistência mecânica e boa aderência à superfície.

Em resumo, as propriedades de um bom revestimento incluem baixa permeabilidade à água, elevada permeabilidade ao vapor de água, repelência de óleo, ausência de cor, inércia química, estabilidade ambiental e um aumento das propriedades mecânicas [61].

Os revestimentos sintéticos mais comuns são os produtos acrílicos [35, 51, 54, 56, 61-68], produtos com base em silicatos e alcoxilanos [35, 48, 56, 61, 63, 65-71], polímeros fluorados, [35, 64, 65, 72, 73] e produtos híbridos orgânicos-inorgânicos [35, 74-77]. Alguns materiais inorgânicos como silicatos de sódio, potássio e lítio foram também aplicados com sucesso como materiais de proteção [35]. Os nanomateriais também têm vindo a ser aplicados como materiais protetores, em argamassas [78] e pedra [79-83]. Outras misturas

compósitas [84, 85], de polímeros fluoretados com acrílicos [86] ou de silicones com acrílicos [87] têm também sido estudadas.

No seguimento, os materiais de proteção serão analisados em grupos, nomeadamente silicatos, acrílicos, alcóxilanos, polímeros fluorados, híbridos orgânicos-inorgânicos e nanomateriais.

1.3.3.1. Silicatos

Na conservação e proteção de pedra são por vezes usadas dispersões de sílica em soluções de metais alcalinos, ou seja, soluções aquosas de óxido de metal (Na_2O , K_2O ou Li_2O) e dióxido de silício (SiO_2) combinadas em diferentes estequiometrias. Com efeito, variando as proporções de $\text{SiO}_2:\text{X}_2\text{O}$, (em que X pode ser Na, K ou Li) são obtidos produtos com diferentes propriedades [71].

As soluções de silicatos têm propriedades físicas e químicas que são úteis em revestimentos [35]. Após a aplicação de uma camada fina na superfície, a solução forma um filme inorgânico bastante aderente. Os silicatos transformam-se em filmes sólidos através de dois métodos: (1) evaporação da água (desidratação) ou (2) reação química. Estes dois métodos podem ser usados separadamente ou em conjunto. A consolidação química é muitas vezes usada de forma a melhorar a resistência à humidade, reduzindo o tempo de endurecimento e aumentando a força de ligação. A sílica é polimerizada a uma velocidade dependente da concentração da sílica e do valor do pH. Assim que o filme é formado, a proteção mantém-se desde que o tratamento com o silicato seja continuado, porque se o tratamento parar, a proteção é gradualmente perdida. Se for danificado, o filme é auto-reconstruído, desde que o silicato seja continuamente fornecido. Estes filmes são incombustíveis, resistem a temperaturas elevadas, podem formar ligações com metais, vidro, cerâmicas, não têm odor nem são tóxicas, estáveis à exposição da radiação UV, e têm ainda boa resistência mecânica. Como os revestimentos de silicato são polímeros inorgânicos aquosos, têm melhor desempenho em superfícies hidrofílicas, onde conseguem a humidade necessária e, como tal, aderência máxima.

Os silicatos de potássio e lítio têm propriedades que tornam os revestimentos mais vantajosos que o silicato de sódio. Em comparação com o silicato de sódio, o silicato de potássio é mais solúvel, forma revestimentos mais estáveis, facilmente laváveis. As soluções de silicato de potássio não são tão pegajosas ou viscosas como as soluções de silicato de sódio, sendo mais fáceis de manejar e usar.

1.3.3.2. Alcoxissilanos

Nos últimos anos, os alcoxissilanos, como o trimetoximetilsilano (MTMS) e o tetraetoxissilano (TEOS) (Figura 1.24), têm sido extensivamente utilizados na proteção de monumentos [32, 35, 61].

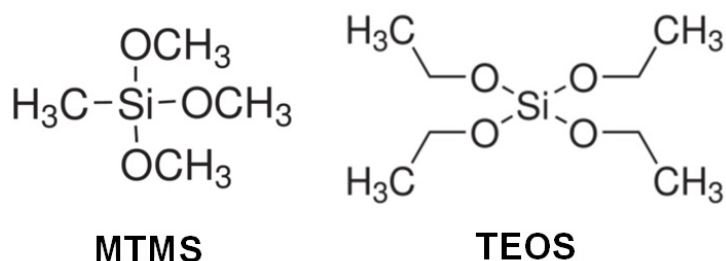


Figura 1.24. Fórmula de estrutura dos alcoxissilanos trimetoximetilsilano (MTMS) e tetraetoxissilano (TEOS).

Após a aplicação do polímero na superfície da pedra os alcoxissilanos são hidrolisados pela água produzindo alcoxissilanóis, que condensam originando um polímero de silício com eliminação da água. A Figura 1.25 mostra um esquema que evidencia as espécies envolvidas nestas reacções.

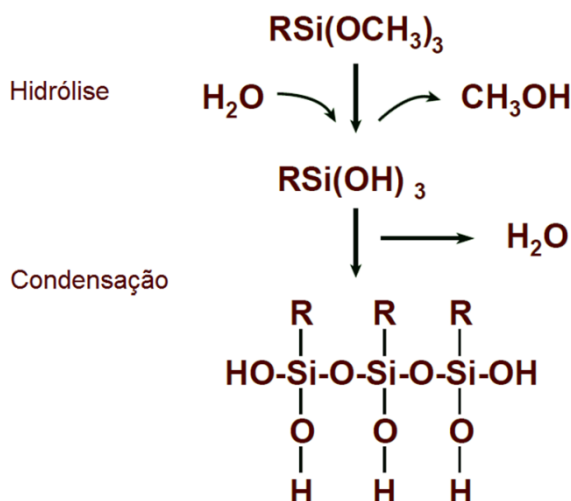


Figura 1.25. Hidrólise dos silanos (adaptado de [88]).

Entre os produtos disponíveis comercialmente à base de TEOS, o mais usado é o Silres BS OH, que consiste em tetraetoxissilano, parcialmente hidrolizado e pré-polimerizado, em solução de etanol, com dibutildilaurato de estanho catalisador.

A água necessária para esta reacção pode vir da própria pedra, da atmosfera ou pode ainda ser adicionada com esse objectivo. Neste último caso, poderá ser necessário um solvente para tornar a mistura miscível, podendo também ser usado um catalisador. Como as

1. Introdução

reações de condensação e hidrólise ocorrem quando o polímero penetra no interior do material, este procedimento para obtenção da estrutura polimérica é designado como processo sol-gel *in situ*. As propriedades estruturais dos polímeros são otimizadas controlando diversos parâmetros experimentais como a temperatura, o pH e a concentração dos reagentes.

A razão principal para o uso de alcoxisilanos é a sua elevada capacidade de penetração em pedra porosa e o facto de a polimerização ser atrasada até a penetração desejada ser atingida.

A consolidação de pedra com alcoxisilanos têm algumas desvantagens como as variações em composição e estrutura da pedra podem modificar a interação consolidante-pedra. De notar também que a secagem do gel é acompanhada de contração, que pode conduzir ao aparecimento de fissuras. De acordo com os resultados obtidos por Miliani *et al.* [85], a adição de partículas de dióxido de titânio, alumina ou sílica aos consolidantes baseados em Wacker, originaram uma redução significativa na contração do silicato e uma melhoria das propriedades mecânicas.

A Figura 1.26 mostra o modo de ligação deste tipo de revestimento protetor à superfície do monumento [35].

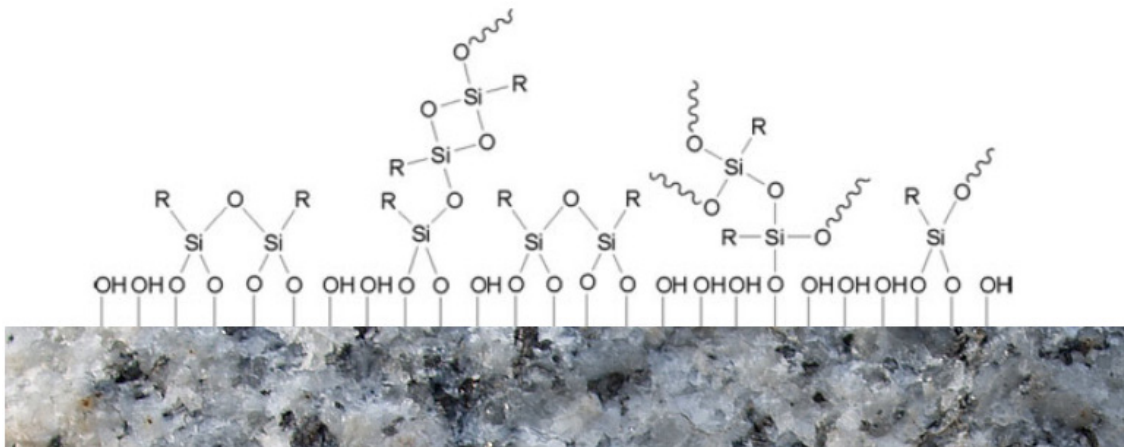


Figura 1.26. Ligação dos alcoxisilanos à superfície da pedra (adaptado de [35]).

Embora ainda não tenha sido aplicada na proteção de monumentos, a aplicação de aerogéis de sílica à base de TEOS obtidos por um processo de dois estágios sol-gel poderá levar a diminuição no volume de contração originando um revestimento melhor [35].

1.3.3.3. Acrílicos

Revestimentos com base em copolímeros acrílicos têm sido amplamente usados na proteção de monumentos [35, 54, 61]. São geralmente polimerizados *in situ* formando filmes opticamente transparentes. São comercialmente designados de Paraloid, Primal, Acrilem e

Elvacite. O Paraloid B-72 é o polímero acrílico mais usado embora existam vários tipos de formulações de Paraloid disponíveis como Paraloid B-66 e Paraloid B-67 (Figura 1.27).

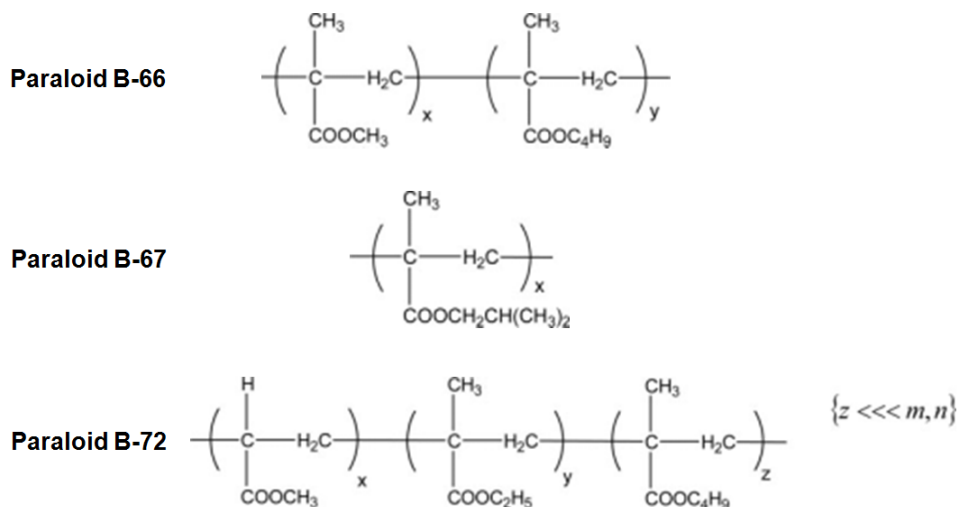


Figura 1.27. Fórmulas de estrutura dos vários Paraloids usados em proteção de património. A diferença entre eles relaciona-se com os monómeros do polímero (adaptado de [35]).

Os materiais protetores baseados em acrílicos têm hidrofobicidade moderada e boas propriedades de adesão. A maioria dos polímeros acrílicos puros tem uma elevada rigidez e elevada temperatura de transição vítrea, T_g , tornando-os impróprios para aplicações em conservação que requerem durabilidade e resistência a fatores deteriorantes como variações de temperatura, luz solar, humidade e poluição do ar.

A degradação química de polímeros acrílicos por reações de foto-oxidação leva à formação de espécies oxidadas como as γ -lactonas, que causam o amarelecimento dos revestimentos poliméricos na superfície de pedra [89].

Por estas razões, os polímeros acrílicos são normalmente misturados ou copolimerizados para melhorar as propriedades protetoras e físicas. Deste modo, em proteção de edifícios não se usam os polímeros acrílicos puros, mas os copolímeros acrílicos. Os copolímeros acrílicos são dissolvidos em solventes orgânicos e posteriormente aplicados na superfície a tratar [89].

Um outro procedimento consiste na mistura de resina acrílica com outros produtos. Vários trabalhos descrevem a aplicação de misturas de Paraloid B-72 dissolvido num alcoxisilano, como MTMS. Os polímeros acrílicos fornecem propriedades adesivas à mistura que os alcoxisilanos por si não conseguem fornecer [32]. Uma mistura de um polímero acrílico (Paraloid B-72) com silicone (Dri-Film 104), conhecida como *Cocktail de Bolonha*, foi aplicada em monumentos de pedra [87], tendo-se observado um aumento da aderência devido à existência do componente acrílico e da profundidade de consolidação devido ao componente alcoxisilano.

1.3.3.4. Polímeros fluorados

Uma das formas de aumentar a hidrofobicidade da superfície consiste na alteração da química da superfície diminuindo a sua energia [35]. No entanto, alguma alteração química como a introdução de grupos polares por exemplo, hidroxilo e éster, em revestimentos poliméricos leva a pontes de hidrogênio com a água diminuindo conseqüentemente o ângulo de contacto. Entre os vários polímeros conhecidos como materiais protetores com tensão superficial menor que a água, os mais conhecidos são os fluoropolímeros devido às suas propriedades únicas como fotoestabilidade, repelência ao óleo e água [73]. A introdução de grupos fluorados na cadeia polimérica leva à diminuição da energia livre de superfície e conseqüentemente à diminuição da tensão de superfície crítica. Os revestimentos de silicatos e acrílicos encontram-se ligados à superfície do monumento através de ligações covalentes e ligações dipolo-dipolo, respetivamente. Os revestimentos fluorados têm pouca aderência às superfícies devido a estarem ligados à superfície via forças de van de Waals muito fracas. Por exemplo, os poliuretanos fluorados e o politetrafluoretileno, têm uma fraca adesão à superfície de pedra. Sadat-Shojai [35] apresenta vários estudos que apresentam a tentativa de produzir copolímeros ou misturas de fluoropolímeros com polímeros acrílicos ou silicatos para preparar um polímero com propriedades de ambos. No entanto, os compostos fluorados são materiais caros e podem ser prejudiciais à saúde humana e ambiente.

1.3.3.5. Nanomateriais

Recentemente, nanocompósitos ou suspensões de nanopartículas têm sido introduzidas no campo da proteção de materiais relacionados com o património [78-81, 90]. Por exemplo, suspensões à nano-escala de uma argila modificada foram introduzidas em Fluormet CP, uma mistura de fluoroelastómeros e polímeros acrílicos obtendo-se resultados positivos na consolidação e proteção da pedra [86, 90, 91]. Mais recentemente surgiram dispersões de nanopartículas de hidróxido de cálcio para uso como consolidante de pedra calcária [51, 83] e de argamassa [78] baseando-se na semelhança de composição e adequação.

1.3.3.6. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são uma nova classe de materiais para aplicações em revestimentos, que têm atraído muita atenção devido às suas propriedades extraordinárias derivadas da combinação das vantagens das moléculas orgânicas e da matriz inorgânica. Os polímeros orgânicos possuem características interessantes como a resistência, flexibilidade e facilidade de processamento. Os grupos funcionais destes polímeros melhoram a natureza hidrofóbica e a flexibilidade do revestimento híbrido. Por outro lado, os polímeros orgânicos apresentam elevada resistência à temperatura e boas propriedades mecânicas e ópticas. O componente inorgânico fornece ao revestimento dureza e estabilidade térmica [35, 54, 61, 74, 92-97]. Estes materiais híbridos são bastante

atrativos já que possuem a flexibilidade, resistência e durabilidade, características dos polímeros orgânicos, aliadas à dureza, resistência química, à luz ultra-violeta e resistência aos agentes atmosféricos dos silicatos inorgânicos.

São raros os casos referidos na literatura de aplicações de híbridos orgânicos-inorgânicos em termos de património cultural, muito embora se refiram exemplos de aplicação em pedra [76] e argamassas [77].

De um ponto de vista estrutural, foram desenvolvidas várias vias para obter materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Uma abordagem simples para a obtenção destes materiais é a incorporação de partículas inorgânicas (maioritariamente em escala nanométrica) na fase orgânica e formação *in situ* de uma rede (ou cadeia) orgânica [35]. Vários agentes de ligação como silanos funcionalizados foram desenvolvidos para melhorar a interface do meio inorgânico com o polímero orgânico e aumentar a interação entre as duas fases. Sem a presença em solução de um agente de ligação, as interações entre meios orgânicos e inorgânicos são fracas (interações van der Waals e dipolo-dipolo). O uso de agentes de ligação leva à formação de ligações covalentes fortes.

A mistura entre as fases inorgânica e orgânica à escala molecular é muito importante para se obter as propriedades desejadas. A técnica mais comum de preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos é o processo sol-gel. O processo sol-gel envolve a produção de uma suspensão coloidal chamada “sol” a partir de um líquido precursor e a sua conversão de fase sol a uma fase gel, formando uma rede inorgânica [35]. O processo sol-gel envolve duas reações separadas: hidrólise do silano para formar silanol, seguida de condensação para formar o material híbrido. A hidrólise e a condensação são reações muito semelhantes às mostradas na Figura 1.25, para os alcóxilanos. As vantagens do processo sol-gel incluem um bom controlo da estequiometria das soluções precursoras, a possibilidade da reação ser efetuada à pressão atmosférica, facilidade de modificação química pela incorporação de vários precursores funcionalizados, facilidade de modificações estruturais pelo controlo das condições de reação, possibilidade de revestir substratos com área grande usando equipamento simples e barato [35].

Uma forma de se obter uma forte interação entre componentes orgânicos e inorgânicos é o uso de silanos funcionalizados para aumentar assim a densidade de reticulação. A reticulação dos silanos funcionalizados ocorre através da reação destes silanos e os grupos funcionais presentes na molécula de polímero ou pela reação com uma molécula funcional, adicionada como agente de cura. A matriz fortemente interligada apresenta propriedades mecânicas melhoradas. O processo sol-gel utilizando silanos funcionalizados permite a preparação de matrizes de polímero híbrido bastante intercalado já que ocorre a otimização das propriedades do material através da variação da composição relativa de ambas fases inorgânica e orgânica. Os revestimentos de silanos orgânicos modificados (tipo Ormosil[®]) são muito versáteis na formulação e apresentam maior flexibilidade e espessura quando

1. Introdução

comparados com os seus correspondentes inorgânicos. Os silanos orgânicos modificados são preparados através da combinação de alquilalcoxisilanos e alcoxisilanos com reticulação. Esta combinação ocorre entre os grupos funcionais orgânicos através de reação térmica, fotoquímica ou química. [96, 98]

Devido à grande reatividade de alcoxisilanos funcionalizados em água, estes são bastante empregues em sistemas híbridos como precursores para a síntese de sols. De facto, o (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) (Figura 1.28) é um dos precursores mais usados para preparar híbridos orgânicos-inorgânicos via sol-gel. Devido à combinação de dois componentes diferentes, glicidoxi (orgânico) e grupos alcoxi-silício (inorgânico), o GPTMS pode reagir de formas diferentes durante a preparação de híbridos pelo processo sol-gel.

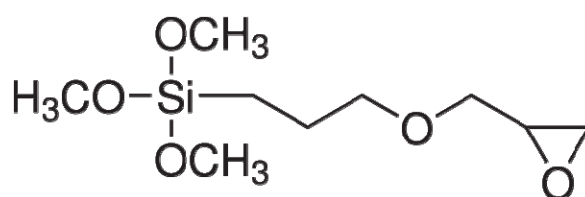


Figura 1.28. Fórmula de estrutura do (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS).

O GPTMS tem um silício tri-funcional em termos de reatividade de grupos metoxi e pode formar uma rede ou estrutura tridimensional de sílica-siloxano [74, 93, 94, 99]. A adição de água promove a hidrólise dos grupos alcoxi, formando grupos silanol reativos. Estes grupos reagem durante a secagem, como auto-condensação, adsorção química ao substrato e reticulação, gerando uma matriz polimérica de sílica. Se os anéis epóxi forem abertos por um agente de cura como uma amina, por exemplo dietilenotriammina (DETA) ou etilenodiamina (EDA), forma-se uma matriz orgânica. Cada hidrogénio ativo nos grupos $-NH$ ou $-NH_2$ da amina é capaz de abrir e ligar-se a um grupo epóxi do GPTMS dando origem ao híbrido. O azoto da amina entra na matriz orgânica e a ramificação da matriz depende do número de grupos $-NH$ ou $-NH_2$ na molécula de amina. As reticulações entre as cadeias orgânica e inorgânica formam-se quer através das ligações pré-existentes na molécula de GPTMS, pela reação direta de silanóis com os anéis epóxi, ou por condensação dos silanóis com os hidroxilos dos anéis epóxi abertos.

A estrutura e morfologia da fase inorgânica obtida pelo processo sol-gel é fortemente controlada pelo pH da solução [35]. Por exemplo, a reação catalisada por ácido leva à extensão da cadeia, sendo o passo de hidrólise o mais rápido, enquanto a reação catalisada por base leva à aglomeração de cadeias para formar partículas, sendo o passo mais rápido o de condensação. Outros parâmetros que influenciam o processo sol-gel e consequentemente afetam as propriedades do híbrido envolvem o tipo e quantidade de solvente, a quantidade de água relativamente ao componente inorgânico, a quantidade do

componente orgânico relativamente ao componente inorgânico, o envelhecimento, a concentração do agente de reticulação e o método de secagem.

Em suma, existem vários produtos para conservação de edifícios disponíveis comercialmente, mas a seleção do produto protetor mais apropriado é uma tarefa delicada, já que existem muitos fatores envolvidos, como por exemplo, as propriedades do substrato. Os produtos protetores podem ser diluídos com solventes, normalmente solventes orgânicos, para reduzir a sua viscosidade e permitir uma penetração maior. Devido ao aumento da consciência ambiental, os estudos mais recentes centram-se também na diminuição da quantidade de solventes orgânicos usados no processo de revestimento, bem como no desenvolvimento de produtos protetores baseados em emulsões em água.

Um material de proteção eficaz para a proteção de edifícios tem de ter todo um conjunto de propriedades como resistência ao envelhecimento, boa aderência por longos períodos de tempo, elevada compatibilidade com a superfície dos substratos, boa resistência a abrasão, capacidade de ser removido da superfície via solvente, estabilidade em relação às condições atmosféricas e resistência à delaminação corrosiva. De uma forma geral, todos os materiais protetores têm de ter uma boa transparência ótica e hidrofobicidade.

1.4. Estudos em azulejos

Nas últimas décadas, o azulejo tem vindo a ganhar importância como forma de arte e os estudos sobre a sua proteção, conservação e restauro começaram a surgir. Existem três grandes grupos que estão empenhados em proteger e conservar o património azulejar: o Projecto SOS Azulejo [100], o Projecto Azulejar [101] e a Rede Temática em estudos de azulejaria e cerâmica João Miguel dos Santos Simões [102]. Outros grupos estão inseridos em grupos de investigação de instituições como o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) e o Museu Nacional do Azulejo, estando estas instituições responsáveis por teses de doutoramento e mestrados, juntamente com universidades, como as Universidades de Lisboa, Aveiro e Évora, Instituto Superior Técnico, a Universidade Nova de Lisboa e o Instituto Politécnico de Tomar, em estudos de proteção e conservação de azulejos dando origem a teses de mestrado e doutoramento [2, 30, 31, 103-108]. Destes grupos têm surgido publicações importantes na caracterização e proteção do património azulejar [109-126]

De longa tradição na cultura portuguesa, o azulejo tornou-se uma forma de arte preciosa na cultura e património português. O azulejo proporciona novas hipóteses de expressão arquitetónica, sendo um material de revestimento e proteção de elevada durabilidade. A sua superfície vidrada tem boa resistência aos fatores meteorológicos e aos poluentes, tornando ao mesmo tempo as fachadas mais luminosas e coloridas. A sua utilização como

1. Introdução

revestimento exterior económico, decorativo e estético é comprovadamente uma mais-valia para a construção.

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo aborda, sumariamente, as técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades das amostras utilizadas no decurso deste trabalho, antes e após os tratamentos de consolidação/proteção. Apresentam-se algumas noções sobre as técnicas de difração de raios-X, de adsorção de azoto, picnometria de hélio, microscopia eletrónica de varrimento e análise de imagem associada a microscopia eletrónica de varrimento, absorção de água por capilaridade, permeabilidade ao vapor de água, ensaios de flexão, ensaios de arrancamento por tração e ensaios de ultrassons.

2.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização de materiais cristalinos. É particularmente útil no caso de materiais cerâmicos pois permite a identificação de fases cristalinas em pós finamente divididos e de misturas de minerais que não conseguem ser detetados ou analisados por outras técnicas. Como cada fase mineralógica origina um padrão de difração de raios-X característico, é possível usar esse padrão para identificar a presença de dada estrutura cristalina. A difração de raios-X apresenta algumas vantagens, destacando-se a simplicidade e rapidez do método, fiabilidade dos resultados obtidos e, tal como se referiu, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases.

Os materiais cristalinos são constituídos por estruturas cristalinas formadas por repetições de células unitárias de arranjos de átomos. Estes, por sua vez, estão ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias que são da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X, ou seja de Angström. A difração de raios-X resulta da interação de um feixe de raios-X monocromático e a amostra a ser analisada.

Os raios-X são produzidos quando uma partícula, em geral um eletrão, carregada eletricamente é rapidamente desacelerada (espectro contínuo) ou quando um eletrão num átomo excitado relaxa, ou seja, realiza um salto quântico para um nível orbital de menor energia, obtendo-se neste caso os raios-X característicos já que o comprimento de onda é específico do átomo que os emite.

A radiação-X é produzida num tubo ou ampola pelo aquecimento de um filamento de tungsténio (Figura 2.1). São produzidos eletrões (cátodo) no filamento que são acelerados em direção a um alvo metálico (ânodo). Os eletrões são acelerados através da elevada diferença de potencial à qual os elétrodos estão sujeitos, sendo os raios-X gerados na região de impacto, irradiando em todas as direções. As características deste tipo de radiação estão dependentes do metal do alvo e da diferença de potencial aplicada. Os materiais usados como ânodo podem ser vários, como por exemplo, Cu, Cr, Fe ou Mo [127, 128].

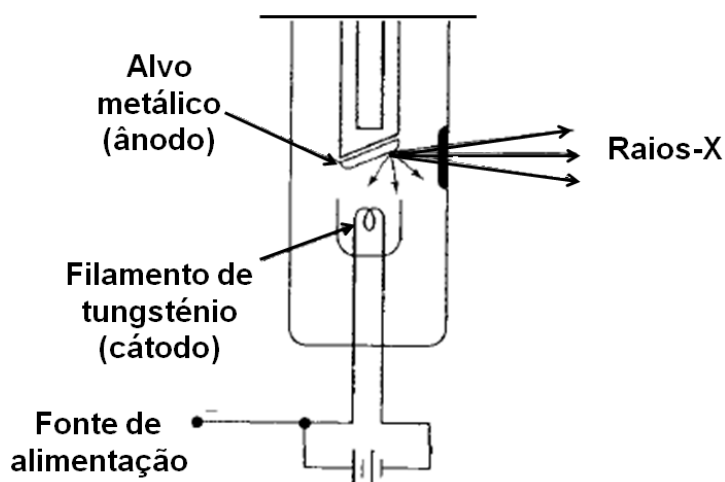


Figura 2.1. Tubo ou ampola de raios-X (adaptado de [127]).

Os raios-X são colimados e direcionados para incidir sobre a amostra. Quando o feixe de raios-X atravessa uma fina camada da amostra, a energia associada a este é diminuída como resultado da absorção, originando interferências construtivas ou destrutivas.

A lei de Bragg (Equação 2.1) explica o fenômeno da difração e pode enunciar-se do seguinte modo: para que ocorra interferência construtiva é necessário que a diferença de percurso da radiação refletida seja um número inteiro de comprimentos de onda ou seja,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação, d_{hkl} é a distância entre planos atômicos de índices hkl e θ o ângulo formado pela radiação incidente e o plano cristalino, como mostra a Figura 2.2. Para qualquer outro ângulo, a interferência é destrutiva.

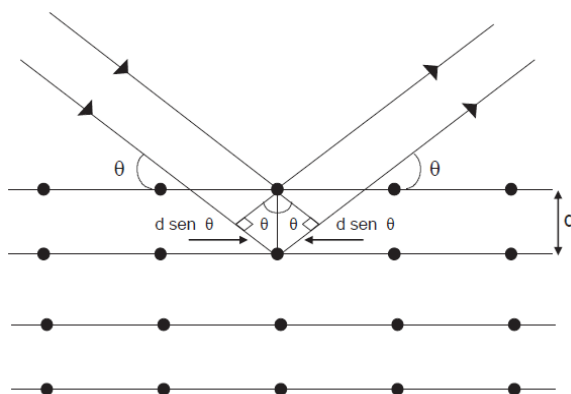


Figura 2.2. Fenômeno de difração de raios-X a partir de dois planos atômicos (adaptado de [127]).

A lei de Bragg mostra que para uma dada distância, d , a difração pode ocorrer em diversos ângulos, cada um correspondente a um valor diferente de n . Assim, para um dado comprimento de onda, a radiação só é refletida em ângulos que satisfaçam a lei de Bragg.

A orientação de um conjunto particular de planos é identificada pelos seus três índices de Miller (hkl) e o seu espaçamento (d). Se os átomos estiverem numa estrutura cristalina, a difração do feixe pelos planos atômicos terá direções preferenciais, reforçando o sinal de raios-X. Como cada material cristalino tem a sua estrutura atômica característica, esta difratará os raios-X num padrão também característico [129].

O difratograma obtido consiste num registo da intensidade de raios difratados em função do dobro do ângulo de difração (2θ). O pico de maior intensidade é o pico característico. Para a maioria dos minerais podem ser detetados outros picos secundários. Um exemplo de um difratograma encontra-se ilustrado na Figura 2.3.

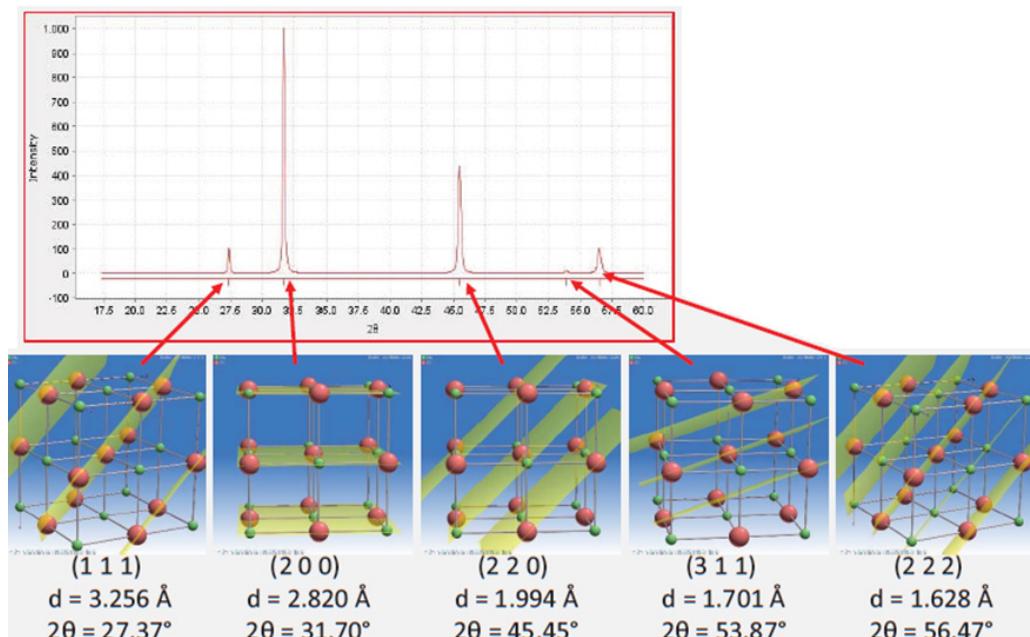


Figura 2.3. Diferentes planos atômicos da estrutura cristalina do NaCl e respetivas posições angulares no difratograma de raios-X (adaptado de [130]).

Como referido, a posição dos picos é característica e, como tal, não deveria mudar. No entanto, podem ocorrer ligeiros desvios quando se analisa um material devido à interferência entre picos de diferentes minerais (variações na composição). Nestes casos, é de extrema importância procurar os picos secundários, que podem ser usados para confirmar se o pico principal pertence à fase mineral em questão. No que diz respeito à intensidade dos picos, esta é bastante afetada pela cristalinidade das fases, orientação preferencial na preparação das amostras, sobreposição de picos de fases diferentes, variação da composição, entre outros fatores [127]. Isto significa que a comparação de altura ou da área dos picos obtidos não representa uma quantificação nem permite uma comparação quantitativa de fases.

Quando uma amostra é constituída por vários componentes, cada um deles produz um difratograma diferente. Os componentes cristalinos ou fases cristalinas podem ser

2. Técnicas de caracterização

identificados pela comparação do difratograma obtido com difratogramas padrão que se encontram em bases de dados.

A base de dados onde se encontram as informações cristalográficas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos é mantida e continuamente atualizada pelo International Center for Diffraction Data (ICDD), sediado nos Estados Unidos da América. As fichas da base de dados do ICDD (Figura 2.4), para além dos dados relativos ao difratograma, contêm várias informações sobre a fase cristalina: nome, fórmula química, composição química, sistema cristalográfico e densidade da fase cristalina.

PDF # 130558, Wavelength = 1.5418 Å														
13-0558	Quality: I	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂												
CAS Number: 14807-96-6		Magnesium Silicate Hydroxide												
Molecular Weight: 379.27		Ref: Stemple, Brindley, J. Am. Ceram. Soc., 43, 34 (1960)												
Volume[CD]: 904.94														
Dx: 2.784 Dm: 2.580														
S.G.: C2/c (15)														
Cell Parameters:														
a 5.287 b 9.158 c 18.95														
α β 99.5 γ														
SS/FOM: F30=2(0.053,300)														
I/I _{cor} :														
Rad: CuKα														
Lambda: 1.5418														
Filter:														
d-sp:														
Mineral Name:														
Talc-2M														
dÅ	int	h	k	l	dÅ	int	h	k	l	dÅ	int	h	k	l
9.3400	100	0	0	2	2.3350	16	0	0	8	1.5270	40	0	6	0
4.6600	90	0	0	4	2.2120	20	2	2	1	1.5090	10	3	3	0
4.5500	30	1	1	1	2.1960	10	2	0	6	1.4600	8b	3	3	2
3.5100	4	1	1	4	2.1220	8	2	0	4	1.4060	16	3	1	6
3.4300	1	1	1	3	2.1030	20	1	3	6	1.3940	20	1	3	12
3.1160	100	0	0	6	1.9300	6b	2	2	4	1.3360	16	3	3	5
2.8920	1	0	2	5	1.8700	40	0	0	10	1.3180	10	2	4	8
2.6290	12	2	0	2	1.7250	2	2	4	2	1.2970	10b	2	6	4
2.5950	30	1	3	2	1.6820	20b	1	5	2	1.2690	10	1	7	0
2.4760	65	1	3	2	1.5570	20	0	0	12	1.1690	6	3	5	8

Figura 2.4. Ficha ICDD de Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ (talco), onde são apresentados os dados da estrutura cristalina e os picos de difração (base de dados do ICDD, PDF-2 file 13-0558).

Existem vários métodos para a análise de estruturas cristalinas através da difração de raios-X. Um dos principais métodos é o denominado “método dos pós”, no qual a amostra é pulverizada de forma a garantir que a distribuição/orientação dos cristalites (pequenos cristais presentes em sólidos policristalinos) é contínua e aleatória. O pó é compactado num suporte de alumínio, vidro ou aço, cobrindo uma área pequena sendo posteriormente analisada num difratómetro.

2.1.1. Difratómetro de raios-X

A geometria base de um difratómetro de raios-X envolve uma fonte de radiação monocromática (tubo de raios-X) e um detetor de raios-X numa circunferência de um círculo centrado no porta-amostras. O arranjo geométrico básico pode ser constituído por um goniómetro horizontal (θ - 2θ) ou vertical (θ - 2θ ou θ - θ). Para o caso do goniómetro θ - θ , a amostra encontra-se estacionária na posição horizontal, enquanto que o tubo de raios-X e o detetor se movem simultaneamente de um ângulo θ . No caso do goniómetro θ - 2θ (geometria Bragg-Brentano), apresentado na Figura 2.5, o detetor e o porta-amostras estão acoplados com um goniómetro de tal forma que a rotação do detetor com velocidade angular

($^{\circ}2\theta$ /passo) ocorre em sincronia com a rotação do porta-amostra com metade desta velocidade angular ($^{\circ}\theta$ /passo). O raio do círculo do goniómetro é fixo, sendo a distância do tubo de raios-X ao porta-amostras igual à distância entre o porta-amostras e o detetor [129, 13].

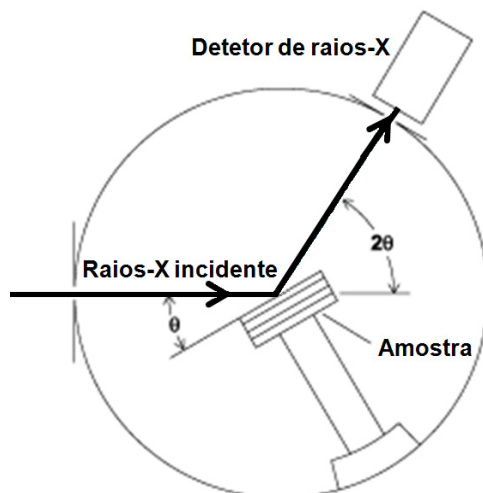


Figura 2.5. Esquema geral de um difratómetro de raios-X com geometria parafocal de Bragg-Brentano (adaptado de [132]).

2.2. Adsorção de azoto

A adsorção é um processo que consiste na retenção de um fluido, designado adsorvível ou adsortivo, à superfície de um sólido ou líquido (adsorvente). A retenção resulta da atração entre as moléculas da superfície do adsorvente e as do fluido, que passa a ser designado adsorvato [57]. Enquanto a adsorção é um fenómeno de superfície, isto é está restrita à superfície do sólido, a absorção corresponde ao fenómeno da migração de partículas da superfície de um sólido para o seu interior.

2.2.1. Adsorção física e adsorção química

A adsorção de um gás por um sólido é o resultado das forças de atração entre as moléculas individuais do gás e os átomos que compõem o sólido. Os tipos de forças envolvidas na adsorção fazem a distinção entre adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, as forças envolvidas incluem forças de van der Waals (forças dispersivas) e forças electrostáticas (por exemplo, presentes em adsorventes com estruturas iónicas, como zeólitos). Na adsorção química, as forças envolvem a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, levando à formação de um novo composto químico na superfície. Podem ainda ser apontadas outras diferenças entre adsorção física e adsorção química. A adsorção física é um processo que ocorre com baixo grau de especificidade e, em determinadas condições de pressão, leva à formação de multicamadas, enquanto a

2. Técnicas de caracterização

adsorção química está dependente da reatividade do adsorvente relativamente ao adsorvível e limitada à formação de uma monocamada. A energia envolvida na adsorção química é semelhante à energia envolvida numa reação química, podendo chegar a cerca de 650 kJ/mol. No processo de adsorção física, a energia corresponde ao valor da energia de condensação do adsorvível que é geralmente inferior a 40 kJ/mol.

O processo de desadsorção ocorre de modo diferente consoante a adsorção for química ou física. Na adsorção física, o adsorvato mantém a sua identidade, ou seja, mantém as propriedades que demonstrava antes da adsorção. No caso adsorção química, como a partícula adsorvida reagiu ou se dissociou, perdeu a identidade química não podendo ser recuperada após a desadsorção [57, 133].

2.2.2. Adsorção física de gases

A adsorção é um processo espontâneo. Para uma reação ou processo ser espontâneo a variação de energia livre do sistema, ΔG , tem de ter valor negativo. Durante o processo de adsorção, a variação da entropia (ΔS) é menor que zero, devido à diminuição do movimento aleatório das partículas (as partículas só se podem movimentar à superfície do sólido). Como a adsorção é um processo espontâneo e sabendo que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o valor da entalpia (ΔH) terá de ser negativo, demonstrando assim que o processo de adsorção é exotérmico.

Um sólido poroso exposto a um gás ou vapor, num sistema fechado, adsorve o gás espontaneamente. A adsorção é evidenciada pelo aumento do peso do sólido e pela diminuição da pressão do gás. A adsorção ocorre até uma determinada pressão p , valor a partir do qual o peso do sólido deixa de aumentar. A quantidade de gás adsorvido é proporcional à massa m da amostra, e está dependente da temperatura, T , da pressão p do vapor, e da natureza do adsorvente e do adsorvível. Se n^{ads} corresponder à quantidade de gás adsorvido, expresso em moles por grama de adsorvente, então:

$$n^{ads} = f(p, T, \text{adsorvível}, \text{adsorvente}) \quad (2.2)$$

Para um determinado sistema gás-sólido, mantido a uma temperatura fixa, a Equação 2.2 simplifica-se, obtendo-se:

$$n^{ads} = f(p)_{T, \text{gás}, \text{sólido}} \quad (2.3)$$

Se a temperatura se encontra abaixo da temperatura crítica do gás, a expressão

$$n^{ads} = f(p/p^0)_{T, \text{gás}, \text{sólido}} \quad (2.4)$$

é mais útil, sendo p^0 a pressão de vapor de saturação do adsorvível.

As Equações 2.3 e 2.4 são expressões de isotérmicas de adsorção, isto é, que exprimem a relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão (Equação 2.3) ou pressão relativa (Equação 2.4) a uma dada temperatura. No que diz respeito ao adsorvível, qualquer molécula pode ser usada para obter as isotérmicas de adsorção. No entanto, os dados que têm maior fiabilidade são obtidos quando a dimensão das moléculas do adsorvível é pequena em comparação com o diâmetro dos poros dos sólidos. Na maioria dos casos, os ensaios são feitos com adsorção de azoto, à sua temperatura de normal de ebulição (-196 °C), à pequena dimensão das moléculas e elevada inércia química, quando se compara o azoto com outros gases. A adsorção de azoto pode ser usada na caracterização da área superficial, do tamanho médio dos poros e da distribuição de tamanhos de poros [39]. Por outro lado, este gás é bastante fácil de obter com elevado grau de pureza e é possível trabalhar à sua temperatura de ebulição, usando um banho criogénico de azoto líquido.

Os dados da adsorção são apresentados sob a forma de isotérmicas. A isotérmica de adsorção experimental corresponde a um gráfico de quantidade de gás adsorvida (n^{ads}) em função da pressão relativa (p/p^0) do adsorvato. O tipo de isotérmica apresentado depende das propriedades do gás e das dimensões dos poros do material. Segundo a classificação atual da IUPAC [58], as isotérmicas resultantes do processo de adsorção física podem ser agrupadas em seis classes diferentes, como se exemplifica na Figura 2.6. As primeiras cinco classes foram originalmente propostas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (classificação BDDT) em 1940 [134]. Em 1985, a IUPAC incluiu a isotérmica de Tipo VI na classificação de isotérmicas de adsorção física. Apesar de relativamente rara, esta isotérmica tem particular interesse teórico (Figura 2.6).

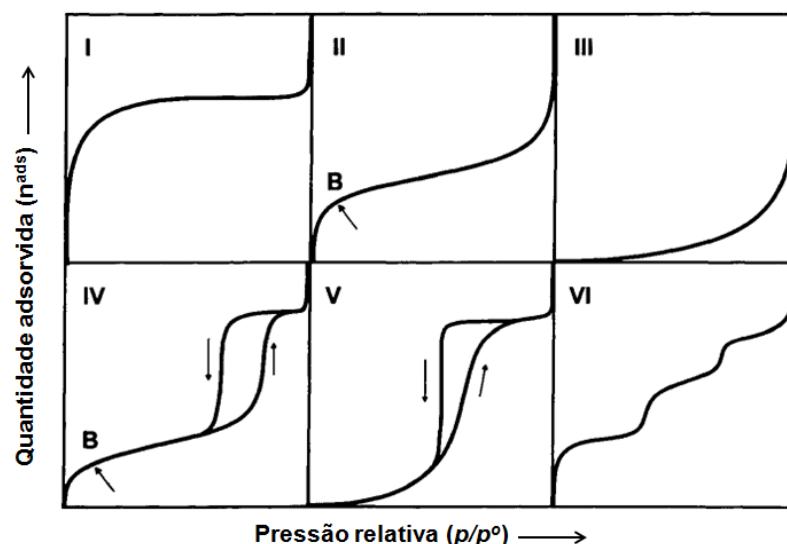


Figura 2.6. Classificação IUPAC de isotérmicas de adsorção de gases (adaptado de [58]).

- Isotérmicas de Tipo I

A isotérmica de Tipo I apresenta-se côncava relativamente ao eixo das pressões relativas, aumentando rapidamente a pressões relativas baixas, indicativo de um elevado potencial de adsorção, e apresenta um patamar quase horizontal. Este tipo de isotérmica, também designada de isotérmica de Langmuir, é característica da adsorção química ou da adsorção física em sólidos microporosos. Neste último caso, a adsorção não ocorre para além da formação de uma monocamada, razão pela qual as isotérmicas de Tipo I apresentam um patamar paralelo ao eixo das abcissas, até à pressão de saturação. O patamar quase horizontal indica também que o sólido apresenta uma área superficial externa pequena.

- Isotérmicas de Tipo II

A isotérmica de Tipo II é inicialmente côncava relativamente ao eixo p/p^0 , é quase linear na zona média da curva, apresentando depois uma inflexão na parte final, em que se apresenta convexa relativamente ao eixo p/p^0 . Este facto indica o aumento progressivo do número de camadas adsorvidas, com o aumento da pressão relativa até à pressão de saturação, ou seja, $p/p^0 \rightarrow 1$.

O ponto B (Figura 2.6), que se encontra no início da zona quase linear da isotérmica, é normalmente considerado como indicativo do preenchimento da monocamada e do início da formação de multicamadas. Assim, o valor da ordenada do ponto B corresponde à estimativa da quantidade de gás adsorvida para cobrir a superfície do sólido com uma monocamada completa, por unidade de massa de adsorvente [57, 135]. As isotérmicas de Tipo II são obtidas em adsorventes não porosos ou macroporosos, que permitem a adsorção em multicamada a p/p^0 elevadas.

- Isotérmicas de Tipo III

A isotérmica de Tipo III é convexa relativamente ao eixo das abcissas ao longo de toda a gama de valores de pressão relativa, não apresentando ponto B. Este tipo de curva é indicativo de interações fracas entre adsorvente e adsorvato. Como as interações são fracas, a adsorção a pressões relativas baixas é pequena. No entanto, quando uma molécula de gás é adsorvida, ocorre adsorção cooperativa, ou seja, as forças adsorvato-adsorvato impulsionam a adsorção de mais moléculas levando à formação de multicamadas antes da monocamada estar formada. De notar que as isotérmicas do Tipo III não são muito comuns.

- Isotérmicas de Tipo IV

A isotérmica Tipo IV, cuja parte inicial é muito semelhante à isotérmica de Tipo II, tende a estabilizar a pressões relativas elevadas, sugerindo a formação de uma monocamada seguida da formação de multicamadas. Normalmente exhibe um ciclo de histerese, resultante da diferença entre o mecanismo de adsorção e desadsorção. O ramo inferior da isotérmica representa as medições obtidas da adsorção progressiva de gás e o ramo superior a sua

desadsorção. O ciclo de histerese está associado com o preenchimento e esvaziamento dos mesoporos, por condensação capilar. Este tipo de isotérmica é bastante comum, mas a forma exata do ciclo de histerese varia de sistema para sistema e está relacionada com a forma dos poros.

- Isotérmicas de Tipo V

A isotérmica de Tipo V é inicialmente convexa relativamente ao eixo p/p^0 , estabilizando a pressões relativas elevadas. Como no caso das isotérmicas de Tipo III, este facto é indicativo de interações fracas entre adsorvente e adsorvato. As isotérmicas de Tipo V exibem um ciclo de histerese que está relacionada com o mecanismo de preenchimento e esvaziamento de poros. Este tipo de isotérmica é pouco comum e de difícil interpretação.

- Isotérmicas de Tipo VI

A isotérmica de Tipo VI apresenta vários patamares, ou degraus, que se identificam com a formação de multicamadas a pressões relativas diferentes. Este tipo de isotérmica é característica de superfícies uniformes de sólidos não porosos. Como no caso das isotérmicas de Tipo III, ocorre o fenómeno de adsorção cooperativa em que as camadas já adsorvidas facilitam a adsorção da camada seguinte, ou seja, a interação entre as camadas é superior à afinidade da superfície do sólido para com o adsorvível.

2.2.3. Ciclos de histerese

No processo de adsorção física, certos materiais apresentam curvas de adsorção que não são coincidentes com a curva de desadsorção, formando-se um ciclo de histerese.

Segundo a IUPAC, os ciclos de histerese podem ser classificados em quatro tipos, apresentados na Figura 2.7 [58].

- Histerese Tipo H₁

Caracteriza-se por apresentar os dois ramos da isotérmica praticamente paralelos, com pouca distância entre si, que serão tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho de mesoporos. Esta curva é característica de materiais com poros de geometria cilíndrica ou poliédrica de extremidades abertas, com boa conectividade entre eles, e com grande uniformidade no tamanho de poros. Este tipo de distribuição permite a evaporação capilar a pressões relativas próximas da condensação capilar.

- Histerese Tipo H₂

Os ciclos de histerese de Tipo H₂ apresentam um ciclo largo com um patamar longo e quase plano. Este tipo está associado aos diferentes tipos de condensação e evaporação em poros cilíndricos abertos ou fechados com estrangulações, em forma de garrafa ou tinteiro.

- Histerese Tipo H₃

No caso dos ciclos de histerese do Tipo H₃, quer a curva de adsorção quer a curva de desadsorção são assintóticas relativamente à reta $p/p^0=1$, não atingindo um patamar. Ocorrem normalmente em agregados de partículas em forma de placa ou em adsorventes contendo poros em fenda, cunha ou cone.

- Histerese Tipo H₄

Os ciclos de histerese de Tipo H₄ apresentam ramos paralelos e quase horizontais, para uma larga gama de valores de pressão relativa. Tal como a histerese de tipo H₃, este tipo de ciclo está também associado a poros tipo fenda mas, neste caso, a distribuição de poros encontra-se principalmente na gama de microporos.

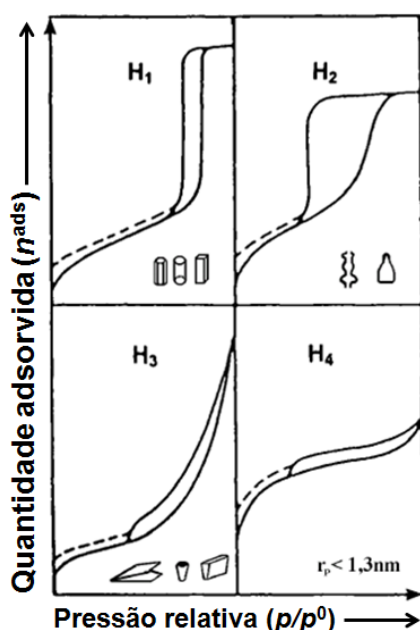


Figura 2.7. Classificação da IUPAC de ciclos de histerese e geometria dos poros associada a cada ciclo (adaptado de [58]).

O fenómeno de histerese é atribuído à condensação capilar. A pressão capilar impede o gás condensado de ser desadsorvido à mesma pressão a que ocorreu a adsorção. Geralmente, a histerese advém de efeitos termodinâmicos, de efeitos geométricos relacionados com a estrutura porosa, ou da combinação dos dois efeitos. Os efeitos geométricos estão relacionados com o raio do poro que está em contacto com o vapor, ser diferente quando a pressão parcial aumenta e quando esta diminui, a um determinado valor de p/p^0 . Por exemplo, no caso de poros do tipo “frasco de tinta” (“ink bottle”) o valor de p/p^0 a que ocorre a condensação durante a adsorção, é determinado pelo raio efetivo do corpo do tinteiro. Na desadsorção, é o raio do gargalho que determina o valor de p/p^0 a que ocorre a evaporação. Como os raios são diferentes o adsorvato não é desadsorvido à mesma pressão a que ocorreu a adsorção [136].

A equação de Kelvin (Equação 2.5) estabelece a relação que existe entre a pressão relativa p/p^0 e o raio do menisco, r_m , formado no interior do poro:

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{-f\gamma V_L \cos \theta}{RT r_m} \quad (2.5)$$

onde, γ e V_L correspondem à tensão superficial e ao volume molar, respetivamente, R a constante dos gases, T a temperatura, θ o ângulo de contacto do líquido com a superfície do poro (como normalmente é baixo, $\cos \theta \approx 1$) e f é um fator que depende da forma do menisco e da forma do poro ($f = 1$ para meniscos cilíndricos ou hemicilíndricos; $f = 2$, para meniscos hemisféricos; $f = 3$, para meniscos esféricos) [39].

2.2.4. Análise de isotérmicas de adsorção: modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Existem diferentes métodos matemáticos para analisar isotérmicas de adsorção, de forma a obter os vários parâmetros texturais dos materiais, nomeadamente área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poro.

O modelo BET foi proposto em 1938 [137] para interpretar a adsorção em multicamada de gases em sólidos não porosos, com base na adsorção física devido a forças de van der Waals. Este método constitui uma poderosa ferramenta para a determinação da área superficial específica de sólidos porosos. O modelo BET assenta em várias hipóteses e a equação que o traduz pode ser deduzida tendo em conta que:

- a superfície do sólido é energeticamente uniforme;
- para cada camada adsorvida, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desadsorção;
- a partir da adsorção da segunda camada, o calor de adsorção mantém-se constante e igual ao calor de condensação do gás;
- quando se verifica a igualdade $p = p^0$, o adsorvato condensa como um líquido comum e o número de camadas adsorvidas é infinito [138].

Sendo assim, obtém-se a equação BET, usada geralmente na forma linearizada:

$$\frac{p/p^0}{n^{ads} (1 - \frac{p}{p^0})} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad \left(C_{BET} = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)} \right) \quad (2.6)$$

em que n^{ads} corresponde à quantidade adsorvida à pressão p e à temperatura T , p^0 é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura T do ensaio (-196 °C, no caso da

2. Técnicas de caracterização

adsorção de azoto à temperatura de ebulição normal), n_m a quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada e c_{BET} a constante de BET. E_1 e E_L correspondem, respetivamente, ao calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida e ao calor de condensação do adsorvato.

Esta equação é aplicada aos dados experimentais obtidos através de ensaios de adsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ representando graficamente $\frac{p/p^0}{n_{ads} (1 - \frac{p}{p^0})}$ em função de p/p^0 , o que permite determinar o número de moles adsorvidas na monocamada (n_m) através do declive (m_r) e da ordenada na origem (b) da reta ajustada, para uma gama restrita de pressões relativas, através de:

$$n_m = \frac{1}{m_r + b} \quad (2.7)$$

Após determinar o número de moles adsorvidas na monocamada, é possível calcular a área específica, relacionando-as através da fórmula:

$$A_{BET} = N \times n_m \times a_m \quad (2.8)$$

em que N corresponde ao número de Avogrado ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), n_m o número de moles adsorvidas na monocamada e a_m a área ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada (para o azoto $a_m = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

Originalmente, a equação BET foi deduzida e proposta para ser aplicada a isotérmicas de Tipo II e com validade máxima no intervalo de pressões relativas entre $p/p^0 = 0.05$ e $p/p^0 = 0.3$. A pressões relativas maiores ou menores, a equação BET prevê quantidades adsorvidas, respetivamente, menores e maiores do que as reais. No caso de adsorventes microporosos, o limite de validade da equação BET é mais restrito verificando-se a partir de p/p^0 próximos de 0.1. No caso de materiais microporosos, a área superficial determinada pelo método BET não tem um verdadeiro significado físico, uma vez que a adsorção que ocorre neste tipo de materiais não é feita por sobreposição de camadas, mas através do preenchimento da microporosidade (poros com abertura $<2 \text{ nm}$). Deste modo, a área superficial determinada pelo método BET (A_{BET}) deverá ser encarada como área superficial aparente.

2.3. Picnometria de hélio

O volume de um material sólido ou um pó finamente dividido é um conceito difícil de definir. Ao contrário da massa, a determinação do volume encerra alguma dificuldade. O *British Standard Institute* (BSI) [139] e a *American Society for Testing Materials* (ASTM) [140] definem volume de um sólido como a soma de volumes elementares definidos

rigorosamente. Um material sólido regular tem um volume associado que pode ser calculado medindo o seu comprimento, largura e altura. No entanto, o material pode conter irregularidades na superfície, fissuras e poros. Os poros podem estar ligados com a superfície ou podem estar isolados no interior da estrutura. Assim, tendo em conta os defeitos, pode concluir-se que o volume calculado através das medidas geométricas não é rigoroso. A Figura 2.8 ilustra a rugosidade de uma superfície e a forma de como a determinação do volume externo está associada a erros.

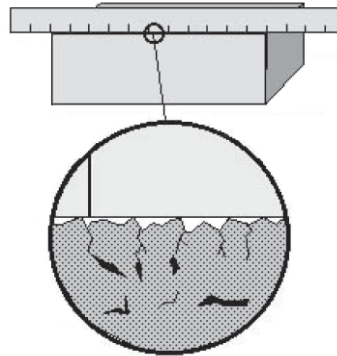


Figura 2.8. Ilustração do conceito de volume externo, ou seja, o volume resultante da rugosidade ou irregularidades presentes na superfície do sólido (adaptado de [141]).

Quando os materiais se encontram em forma granulada ou em pó, surge um outro tipo de vazio que advém dos espaços entre as partículas, ou seja, vazios interespaciais. Neste caso, o volume depende da forma e tamanho das partículas individuais e da forma como estas estão compactadas. Daqui advêm outras definições de volume, como demonstra a Figura 2.9:

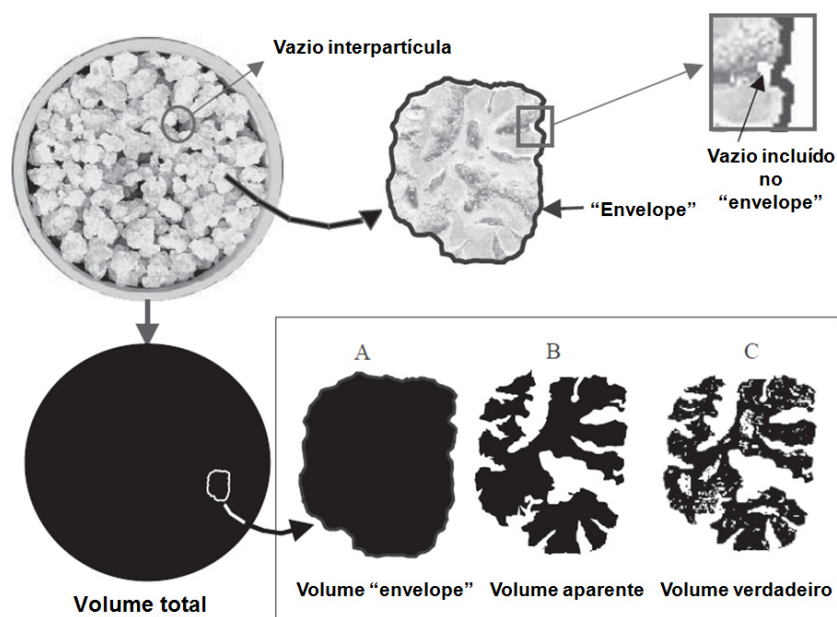


Figura 2.9. Diferentes tipos de volume (adaptado de [141]).

2. Técnicas de caracterização

O volume “envelope” diz respeito ao volume de uma partícula calculado a partir do pressuposto que este se encontra rodeado por um filme que o contém, o que inclui as rugosidades da superfície (topo esquerdo). O volume “envelope” e o volume geométrico são muito semelhantes, estando a diferença no caso de o material ser uma partícula (volume “envelope”) ou um objeto sólido (volume geométrico). O volume aparente diz respeito ao volume do material quando é subtraído o volume dos poros abertos (i.e., poros que estão acessíveis ao exterior), e o volume associado à rugosidade da superfície. O volume verdadeiro, ou real, corresponde ao volume do material quando é excluído o volume associado à rugosidade da superfície, o volume dos poros abertos e o volume dos poros fechados. Sendo assim, o volume poroso não necessita de ser determinado por um método direto (ex: porosimetria por intrusão de mercúrio), podendo ser calculado como a diferença entre volume geométrico e o volume aparente. O volume geométrico é determinado a partir das dimensões geométricas ou pelo princípio de Arquimedes (Figura 2.10). O volume aparente é normalmente avaliado usando um picnómetro de expansão de gás.

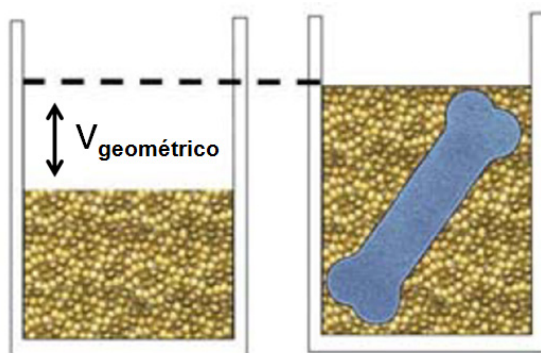


Figura 2.10. Cálculo do volume geométrico através do princípio de Arquimedes utilizando um pó fino (adaptado de [142]).

A picnometria de hélio permite avaliar o volume da estrutura porosa de um sólido através da alteração da pressão que ocorre quando um volume de hélio se expande dentro de uma câmara de medição, penetrando nos poros e superfícies rugosas da amostra. A variação de pressão dentro da câmara, de volume calibrado, é medida e, no caso do peso da amostra ter sido determinado, a densidade é obtida diretamente [39]. O picnómetro de hélio utiliza o gás para comparar a relação pressão-volume da amostra com a relação pressão-volume da câmara. O hélio é o gás mais utilizado neste método devido ao facto de ser inerte e ao tamanho reduzido dos seus átomos que penetram facilmente nos poros do material, tornando possível determinar o volume do sólido com bastante rigor. Além disso, o hélio apresenta pouca tendência a ser adsorvido em superfícies minerais.

O picnómetro de hélio, que se esquematiza na Figura 2.11 é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos por calibração prévia: a câmara onde se coloca a amostra (calibrada

antes da introdução da amostra) e a câmara de expansão ou referência, ligadas por uma válvula (válvula de expansão).

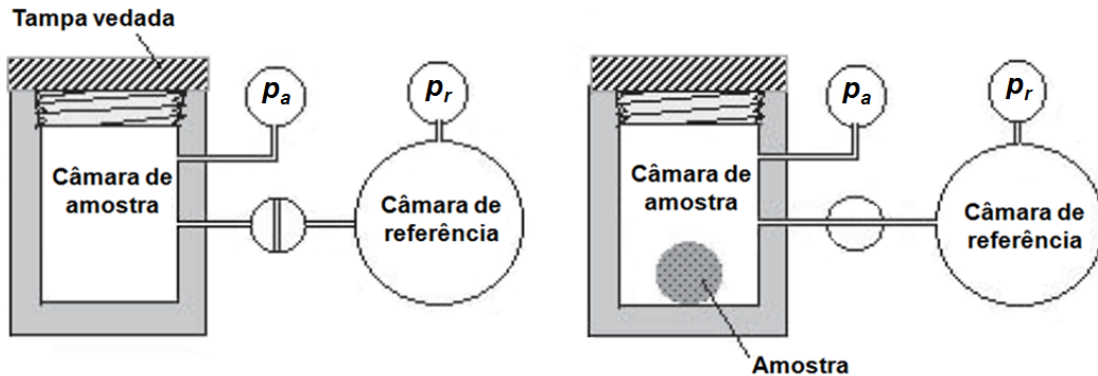


Figura 2.11. Ilustração da determinação do volume através de um picnómetro de gases (adaptado de [142]).

A medição inicia-se pela calibração do volume da câmara de amostra, determinando-se V_a . Após a calibração da câmara, é colocado o objecto de ensaio de volume V_x , medindo em seguida o valor da pressão dentro da câmara, p_a . Entretanto, a câmara de referência de volume conhecido V_r , é carregada com gás até uma pressão p_r , maior que a pressão da câmara de amostra. Após a medição do valor da pressão da câmara de referência, é aberta a válvula que liga as duas câmaras e o sistema inicia o equilíbrio das pressões. Quando é atingido o equilíbrio, mede-se a pressão do sistema, p_{sis} . Através da equação dos gases perfeitos, $pV = nRT$, assumindo que a temperatura T do sistema se mantém constante e que o número de moléculas de gás n é constante, calcula-se o volume desconhecido, V_x , a partir da condição inicial:

$$p_a(V_a - V_x) + p_r V_r = nRT \quad (2.9)$$

em que R é a constante dos gases perfeitos.

Após a abertura da válvula, a equação altera-se para:

$$p_{sis}(V_a + V_r - V_x) = nRT \quad (2.10)$$

Combinando a Equação 2.9 e a Equação 2.10, vem:

$$p_a(V_a - V_x) + p_r V_r = p_{sis}(V_a + V_r - V_x) \quad (2.11)$$

Resolvendo a Equação 2.11 em ordem a V_x , obtém-se o volume aparente da amostra.

$$V_x = \frac{(p_{sis} V_a + p_{sis} V_r - p_a V_a - p_r V_r)}{(p_{sis} - p_a)} \quad (2.12)$$

2. Técnicas de caracterização

Os resultados obtidos pela picnometria de gases têm precisão e exactidão elevadas, muito embora possa haver erros associados a humidade e componentes voláteis da amostra [141]. A principal vantagem deste método reside na capacidade de medir o volume aparente com facilidade e rapidez. Como desvantagem, aponta-se o facto, de por vezes, as dimensões da amostra serem limitadas pelo tamanho reduzido do porta-amostras.

2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica versátil usada na ciência dos materiais e que permite observar, por exemplo, diferenças de fases e a estrutura microscópica de materiais porosos. O MEV fornece uma imagem bastante ampliada da superfície do material. Com o desenvolvimento de microscópios mais potentes e de programas de processamento de imagem mais eficazes, a análise de imagens tornou-se prática e útil. A análise de imagem permite a quantificação de aspetos morfológicos de um material, como a sua porosidade e a distribuição de tamanhos de poros. A porosidade é determinada como a razão entre a área dos poros e a área total da amostra analisada.

2.4.1. Funcionamento e características operacionais

O princípio de funcionamento do aparelho de MEV baseia-se no varrimento da superfície da amostra. O feixe de eletrões incidente interatua com a superfície sendo os sinais emitidos recolhidos por um detetor adequado à análise a efetuar (raios-X, eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, etc.). Os sinais são amplificados e modulados de modo a obter-se uma imagem observável através de um tubo de raios catódicos. O feixe incidente está sincronizado com o feixe coletado no tubo de raios catódicos (Figura 2.12).

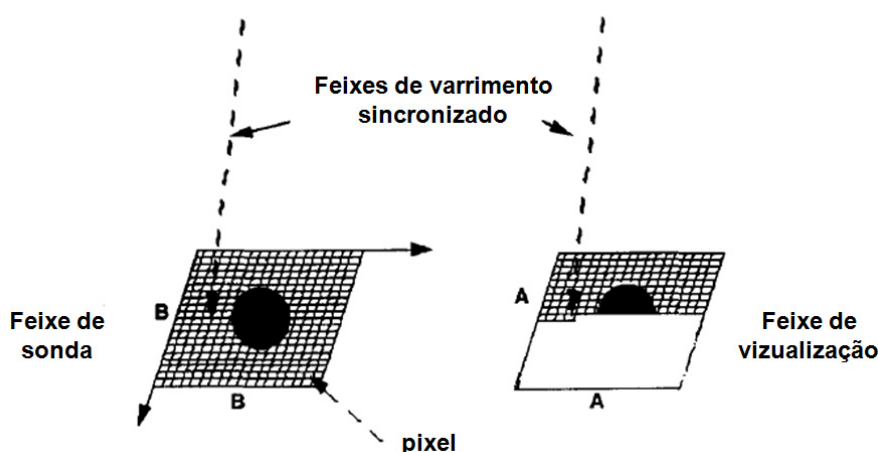


Figura 2.12. Princípio de mapeamento do MEV (adaptado de [143]).

Uma das grandes vantagens da microscopia eletrónica é a grande gama de ampliações, que poderá estar no intervalo $1-2 \times 10^4$ vezes [144, 145].

Tipicamente, a interação do feixe com a amostra é efetuada em vácuo devido à facilidade com que os eletrões são absorvidos no ar.

O feixe de eletrões é obtido por emissão termoiónica a partir de um cátodo de tungsténio ou hexaborato de lantânio, que se encontra a uma temperatura elevada (cerca de 2500 °C) [144, 145]. Os eletrões são acelerados, por ação de uma diferença de potencial, em direção ao ânodo. Frequentemente, o filamento é constituído por tungsténio pois é o metal com ponto de fusão mais elevado e pressão de vapor mais baixa, sendo possível o seu aquecimento para emissão de eletrões, sem perda de material. O filamento de hexaborato de lantânio, apesar da temperatura operacional ser inferior à do filamento de tungsténio, necessita de um maior vácuo para ter boa estabilidade e maior tempo de vida [147].

O feixe de eletrões, cuja energia é de cerca de 500 eV a 100 keV, produz um ponto focal muito preciso, com dimensões entre 1 e 5 nm [148]. Lentes electroestáticas ou magnéticas colimam o feixe e corrigem o seu percurso, alinhando o feixe em direção à amostra. As primeiras lentes, chamadas lentes condensadoras, possuem um campo elétrico ou magnético variável e relativamente fraco, são usadas para controlar a direção do feixe de eletrões e mantê-lo alinhado. A última lente, designada por objetiva, é uma lente de distância focal pequena e possui um campo elétrico ou magnético forte que é responsável pela diminuição do diâmetro do feixe. A objetiva efetua a deflexão horizontal e vertical do feixe, permitindo o varrimento de uma determinada área da amostra [148]. O sistema de lentes encontra-se ilustrado na Figura 2.13.

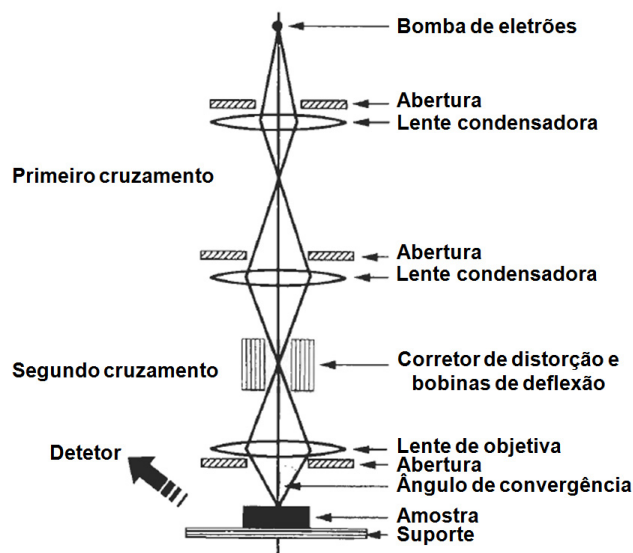


Figura 2.13. Esquema geral da ótica eletrónica de um aparelho de MEV (adaptado de [147]).

Quando o feixe de eletrões primários incide sobre a amostra, podem ocorrer diferentes interações. Estas interações ocorrem num volume pequeno da amostra, designado volume de interação, que tem a forma de “lágrima” ou de “pêra” (Figura 2.14) com aproximadamente 5 μm de profundidade. A dimensão do volume de interação depende da diferença de

2. Técnicas de caracterização

potencial com que o feixe é acelerado, do número atômico dos componentes do material e da respetiva densidade. A interação do feixe de eletrões com a amostra pode produzir vários tipos de emissões, como, por exemplo, eletrões retrodifundidos, eletrões secundários, raios-X e eletrões Auger. Cada uma destas emissões provém de diferentes zonas da amostra, fornecendo diferentes informações.

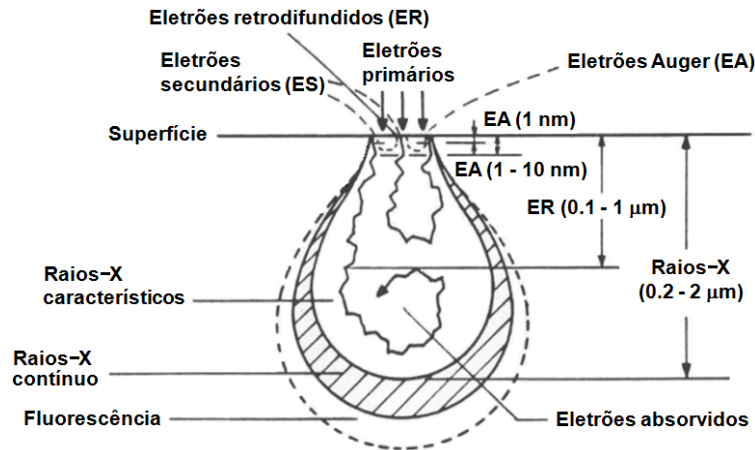


Figura 2.14. Ilustração da interação dos eletrões primários com a superfície do material (adaptado de [144]).

2.4.2. Interação dos eletrões primários com a amostra

Como referido anteriormente há diferentes tipos de radiação resultante da interação entre o feixe de eletrões incidente e a amostra.

Os eletrões secundários (ES) de baixa energia cinética (<50 eV) são originados a poucos nanómetros da superfície da amostra, através de interações não elásticas dos eletrões primários incidentes com os eletrões nas orbitais exteriores dos átomos da amostra (Figura 2.15).

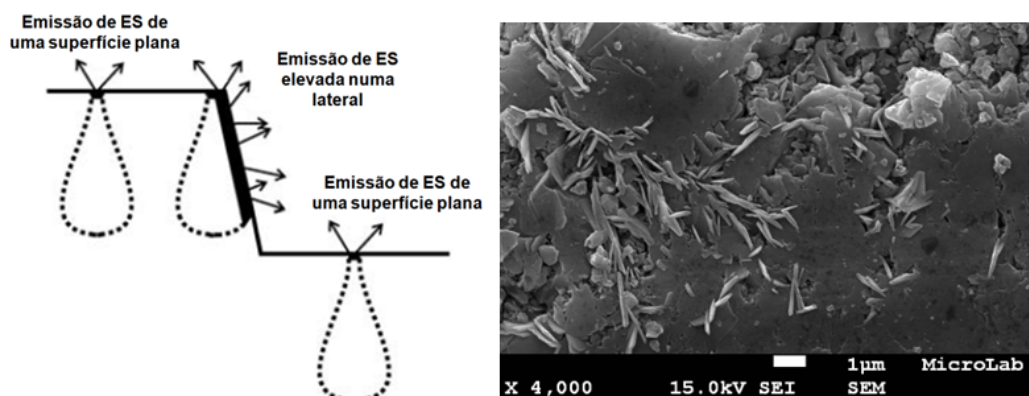


Figura 2.15. Formação do contraste em modo de captura de eletrões secundários (adaptado de [143]); à direita: micrografia de captura de eletrões secundários.

A energia dos eletrões secundários varia de acordo com a voltagem de aceleração do feixe (entre 1 keV e 30 keV) com a densidade local da amostra e, em particular, com o ângulo de

incidência do feixe relativamente à normal da superfície. As áreas que se encontram num ângulo mais elevado apresentam-se mais claras (sinal elevado) quando comparadas com as áreas que são normais ao feixe (sinal baixo). As faces mais próximas do detetor são geralmente mais claras que as que se encontram mais afastadas, resultando em imagens com uma aparência tridimensional bem definida (Figura 2.15).

A importância da utilização da emissão de eletrões secundários na análise de superfícies prende-se com vários fatores. Os eletrões secundários são usados para fornecer informação sobre a topografia da superfície, sendo o modo mais comum para a análise de materiais porosos. As imagens obtidas são facilmente interpretadas e podem ser obtidas com resolução espacial de 1 nm [143].

Outra forma de se obter imagens através de MEV, consiste na utilização de eletrões retrodifundidos (ER). Os eletrões retrodifundidos provêm de zonas mais profundas do material e resultam de interações elásticas com os eletrões incidentes primários. Como tal, a energia dos ER é semelhante à do feixe incidente. Estes eletrões emergem de camadas mais profundas do material, pelo que a resolução das imagens é menor que a resolução das imagens obtidas com eletrões secundários [145]. Os ER permitem obter informações sobre a orientação cristalina e o número atômico do material [145].

A análise da amostra a partir da deteção de eletrões retrodifundidos é bastante importante na caracterização de minérios e materiais com várias fases, pois permite ver a separação das fases pelo nível de cinzento da imagem obtida.

Se as amostras não são condutoras ou a condutividade elétrica da superfície é muito baixa, é necessário recobrir a superfície com um material condutor, como por exemplo, uma película de carbono ou fazer a metalização com ouro ou paládio. A metalização é efetuada por *sputtering* ou deposição física de vapor, que envolve o transporte de material de uma fonte para a superfície da amostra através da fase vapor. Inicialmente há um bombardeamento da fonte com um feixe de iões que provoca a emissão de átomos, que após atravessarem a câmara do equipamento, vão depositar-se na superfície da amostra. [136, 147]

2.4.3. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) acoplada ao Microscópio Eletrónico de Varrimento

Os eletrões das camadas mais interiores dos átomos podem ser excitados e passam para camadas mais exteriores, se receberem a quantidade certa de energia. O átomo excitado retorna ao seu estado fundamental emitindo energia quer pela emissão de um fóton ou através da emissão de um eletrão Auger. Se o eletrão ejetado for de uma orbital mais interior do átomo, a energia emitida é elevada e a emissão ocorre sob a forma de um fóton de raios-X. A energia do fóton emitido é uma característica específica de cada elemento químico, o que permite a identificação e quantificação dos elementos presentes [148].

2. Técnicas de caracterização

Os raios-X emitidos pela amostra podem ser recolhidos por um detetor de espectrometria de energia dispersiva (análise EDS) e fornecem informação qualitativa e quantitativa sobre a composição elementar da amostra, ou seja permitem fazer uma análise química. Através da comparação do comprimento de onda dos fótons emitidos pela amostra com valores de comprimento de onda padrão podem identificar-se os elementos químicos presentes [147]. A Figura 2.16 ilustra um espectro de EDS do corpo cerâmico de um azulejo, em que o eixo das ordenadas corresponde à intensidade ou contagem dos pulsos da radiação e o eixo das abcissas corresponde à energia.

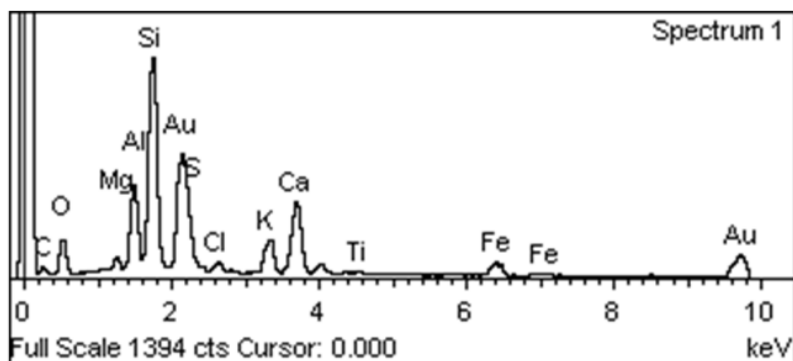


Figura 2.16. Espectro EDS do corpo cerâmico de um azulejo.

2.4.4 MEV e análise de imagem

A análise das imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento permite fazer uma estimativa da porosidade de um material e determinar a fração de poros e a distribuição do tamanho de poros. Através de um software de análise de imagem, podem medir-se as áreas dos poros. A fração de poros é obtida pelo rácio entre a área ocupada pelos poros, ou seja, a soma das áreas dos poros, pela área total da amostra. A distribuição do tamanho de poros é apresentada através de histogramas em que se representa a frequência das áreas de poros consoante os intervalos de áreas.

2.5. Absorção de água por capilaridade

A absorção de água é uma técnica que, devido à facilidade de execução e ao facto de ser pouco dispendiosa, é bastante utilizada na indústria cerâmica. Uma das normas referentes a este tipo de ensaios é a *International Standard UNI 10921:2001* [149]. A absorção de água por capilaridade traduz a capacidade de ascensão da água através dos poros do material. O fenómeno da ascensão capilar é tratado usando a equação de Laplace. Quando o sistema se encontra em equilíbrio, a diminuição da pressão sob a superfície do líquido num capilar, que se assume ser esférica e cujo ângulo de contacto com a parede do capilar é θ , corresponde a:

$$p^{atm} - p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2.13)$$

A diminuição de pressão devido ao peso da coluna de líquido equivale a:

$$p^{atm} - p = \rho gh \quad (2.14)$$

Igualando as duas equações obtém-se:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gr} \quad (2.15)$$

em que h corresponde à altura da coluna de líquido, γ é a tensão superficial, θ o ângulo de contacto, ρ a densidade do líquido, g a aceleração da gravidade e r o raio da coluna. Desta equação advém que em poros de raio maior se obtêm menores valores para a ascensão capilar. Neste caso, o poro enche-se de menor quantidade de líquido fazendo com que os valores de porosidade sejam subestimados. Quando se efetuam modificações a nível da estrutura química da superfície dos poros, ocorre a modificação do ângulo de contacto entre o líquido e a parede do poro, interferindo com a ascensão capilar, diminuindo artificialmente os valores de porosidade [39].

O ensaio de absorção de água baseia-se na pesagem do material seco e após estar saturado. A definição do estado seco é bastante importante para a medição da quantidade de água absorvida e, conseqüentemente, do valor da porosidade aberta, op . O estado seco deverá ser bem definido e corresponder ao estado no qual o material não tem água no seu interior, o que se consegue em termos práticos com a secagem a 105 °C numa estufa com circulação de ar, até se atingir o peso constante da amostra.

Considerando uma amostra de volume V , em que se pesa a amostra no estado saturado e seco (massas m_{sat} e m_{seca} , respetivamente) pode determinar-se a porosidade aberta (op):

$$op = \frac{m_{sat} - m_{seca}}{V \rho_{\text{água}}} \quad (2.16)$$

em que $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água à temperatura do ensaio. Outro parâmetro que pode ser obtido através dos ensaios de absorção de água é a capacidade de imbibição ($C.I.$) que corresponde à quantidade de água máxima que o material pode absorver, expressa em %, e tipicamente medida a 24 h:

$$C.I. = \frac{m_{24h} - m_{seca}}{W_{seca}} \times 100 (\%) \quad (2.17)$$

2. Técnicas de caracterização

Para cada pesagem de massa realizada, obtém-se a massa absorvida por área em contacto com a água, ou seja, a absorção cumulativa de água (m_i), através de:

$$m_i = \frac{m_2 - m_1}{a} \quad (2.18)$$

em que m_1 corresponde à massa do provete seco, m_2 a massa correspondente a um determinado intervalo de tempo, sendo o parâmetro a , a área da face da amostra que se encontra em contacto com a água. Quando se está longe da zona de saturação, a absorção cumulativa de água varia linearmente com a raiz quadrada do tempo de imersão, de acordo com a seguinte equação [150]:

$$m_i = 2\rho(m_0 - m_{front}) \left(\frac{D_m}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.19)$$

em que ρ é a densidade do meio quando seco, m_0 e m_{front} são, respetivamente, a massa inicial em água no interior do material e o conteúdo em água na fronteira do material e D_m a difusividade do material. Considerando constantes todos os termos à exceção do tempo, pode-se escrever a equação na forma:

$$m_i = At^{1/2} \quad (2.20)$$

sendo A o coeficiente de absorção de água [151, 152].

A absorção de água por capilaridade pode ser traduzida pela curva de absorção capilar através do gráfico da quantidade de água absorvida por unidade de área da base do provete (m_i), em função da raiz quadrada do tempo decorrido ($t^{1/2}$) (Equação 2.20). O coeficiente de absorção de água por capilaridade, A , traduz a velocidade de absorção nos instantes iniciais, e corresponde ao declive do segmento de reta obtido no troço inicial. O valor assintótico da curva de absorção quantifica o total de água que penetra no material, por unidade de superfície, enquanto o coeficiente de absorção de água traduz a velocidade com que a absorção ocorre nos instantes iniciais. A capacidade de imbibição dá a ideia da quantidade máxima de água que o material pode absorver.

Para a maioria dos materiais, o teor em água na saturação coincide com o valor da porosidade aberta, podendo ser usado para determinar o volume aparente da amostra.

As relações obtidas a partir deste tipo de ensaio só são válidas se não ocorrer nenhuma modificação na matriz porosa quando o ar é substituído por água. Por exemplo, em materiais que contêm elementos solúveis poderá existir um ligeiro erro na medição do estado saturado. Por outro lado, existem materiais que dilatam com a absorção de água. No caso destes materiais, o teor em água na saturação é maior que o volume poroso. Como tal

é necessário utilizar um fluido que não provoque o inchar do material (por exemplo, picnometria de hélio).

Nos cálculos, assume-se que a água dentro do material tem a densidade da água pura à mesma temperatura. No entanto, quando o material em estudo contém elementos solúveis, pode introduzir pequenos erros, pois os poros enchem-se de uma solução salina em vez de água pura. Nestes casos, podem ser usados, como fluido impregnante, líquidos orgânicos [153].

2.6. Permeabilidade ao vapor de água

A necessidade de proteção de materiais porosos usados na construção está relacionada com a degradação devido à condensação de água fundamentalmente na superfície de materiais, quando sujeitos a condições ambientais adversas [65, 73, 154, 155]. Deste modo, são feitos tratamentos que deverão providenciar uma proteção eficiente e tanto quanto possível económica, sem modificar significativamente as características físicas e estéticas das construções. Deste modo, as características importantes do tratamento de proteção incluem a impermeabilidade à água líquida, boa permeabilidade ao vapor de água, estabilidade química, entre outros [51, 65, 73, 154-158].

A permeabilidade ao vapor de água é uma propriedade importante dos materiais de construção porosos, porque para baixo teor de humidade, a secagem dos materiais porosos está dependente da difusão do vapor. Deste modo, a velocidade de secagem determina o tempo que o material se encontra exposto a iões dissolvidos. A cristalização de sais solúveis na estrutura porosa é um dos fatores importantes para a degradação de materiais porosos. Devido há necessidade de evaporação da água ao efetuar-se um tratamento protetor é necessário ter em atenção que a permeabilidade ao vapor de água não seja significativamente reduzida [158].

O processo de difusão do vapor de água é regido pela lei de Fick. Desta lei decorre que sempre que um material esteja exposto a um gradiente de pressão de vapor, ou seja, se o material se encontrar exposto a ambientes com diferentes humidades relativas, ocorrerá o transporte de vapor de água dentro desse material. É gerado um fluxo de vapor que visa a uniformização da concentração de vapor em ambos os ambientes. Este fenómeno ocorre no sentido da maior para a menor pressão de vapor, ou seja, do ambiente com maior humidade relativa para o ambiente de menor humidade relativa. Os ensaios de permeabilidade ao vapor de água em materiais de construção, são efetuados em regime estacionário considerando o transporte unidirecional de vapor. O regime estacionário é garantido mantendo o provete do material a uma determinada temperatura e humidade relativa, numa câmara climática. No ensaio coloca-se a amostra em cima de um recipiente selado, exceto na área de contacto amostra-vapor, que contém no seu interior uma solução aquosa de um

2. Técnicas de caracterização

sal que, a uma determinada temperatura, dá origem a uma determinada humidade relativa [152].

Existem dois métodos diferentes para realizar os ensaios: “cápsula húmida” e “cápsula seca”. No primeiro caso, a solução aquosa do sal introduzida no recipiente cria um ambiente de humidade relativa superior à humidade relativa que existe na câmara climática. Sendo assim, o fluxo de vapor estabelece-se do interior para o exterior do provete. No caso de ser introduzida uma solução aquosa de um sal que crie humidade relativa inferior no interior do recipiente, o fluxo de vapor dá-se no sentido contrário, sendo este o método da “cápsula seca” [159-162].

No decorrer do ensaio, o provete é pesado periodicamente de forma a avaliar a perda ou o aumento de massa, conforme seja usado o método da “cápsula húmida” ou “cápsula seca”. Quando o sistema se encontra estável, a quantidade de vapor de água transportada através da amostra é constante no tempo. A partir destes ensaios podem ser calculados parâmetros como a permeabilidade ao vapor de água (π) e a chamada espessura da camada de ar de difusão equivalente (SD) [163].

Neste caso, a lei de Fick para a difusão toma a forma [152]:

$$j = \pi \cdot \frac{(p_i - p_e)}{e} \quad (2.21)$$

em que j corresponde ao fluxo de difusão, $(p_i - p_e)$ é a diferença de pressão mantida entre os dois ambientes (assumindo que a diferença varia linearmente através da espessura e da amostra), e π a permeabilidade ao vapor de água. A permeabilidade ao vapor de água pode ser definida como a quantidade de vapor que atravessa a unidade de superfície por unidade de espessura desse material, por unidade de tempo, quando a diferença de pressões entre as duas faces da amostra é unitária. Assim, quando se calcula a permeabilidade ao vapor de água, para um fluxo de vapor em regime estacionário, J , através de uma área da amostra a , a Equação 2.21 toma a seguinte forma:

$$\pi = \frac{Je}{a\Delta p} \quad (2.22)$$

em que J é o fluxo de vapor de água em regime estacionário, e a espessura da amostra e Δp a diferença de pressão do vapor de água entre o exterior e o interior do recipiente que contém a amostra. Como o exterior e o interior do provete se encontram a humidades relativas diferentes, apesar de se encontrarem à mesma temperatura, é necessário calcular a pressão de vapor resultante das condições de ensaio. A pressão de vapor resultante, associada a uma determinada humidade relativa, é calculada através da seguinte equação:

$$p = p_s \frac{HR}{100} \quad (2.23)$$

onde p é a pressão de vapor resultante da humidade relativa do meio, p_s a pressão de vapor de saturação para a temperatura de ensaio e HR a humidade relativa do meio. O valor de p_s pode ser retirado de uma tabela apropriada ou calculado a partir da equação:

$$p_s = 610.5 \times e^{\frac{17.269T}{237.3+T}} \quad (2.24)$$

em que T é a temperatura a que o ensaio é realizado. A espessura da camada de ar de difusão equivalente, SD , que corresponde à espessura de uma camada de ar que tem a mesma permeância que uma camada do material, é calculada a partir da Equação 2.25:

$$SD = \frac{\bar{\delta}}{(\pi/e)} \quad (2.25)$$

em que $\bar{\delta}$ é o coeficiente de condutibilidade de difusão do vapor de água no ar. A permeância corresponde ao quociente entre a permeabilidade e a espessura da amostra, ou seja, π/e .

2.7. Ensaio de resistência à flexão

Os materiais cerâmicos, em particular os materiais usados na construção, estão sujeitos a deformações e tensões. A resistência mecânica de um material está relacionada com a porosidade e com a distribuição dos poros. Além de fragilizarem o material, os poros são locais onde existe concentração de tensões que podem originar a propagação de fendas ou fissuras, que afetam as propriedades mecânicas dos materiais.

A resistência mecânica dos materiais pode ser avaliada através de vários ensaios, sendo os mais comuns os ensaios de tração, compressão e flexão. No caso dos materiais cerâmicos, não é habitual efetuar os dois primeiros ensaios devido à dificuldade de preparar provetes com a dimensão e geometria desejadas. Outras razões prendem-se com o facto de ser difícil prender nas maxilas do equipamento, os materiais frágeis sem os fraturar, e ainda garantir que os provetes se encontram bem alinhados nas maxilas, evitando a presença de outras tensões [164].

Os ensaios de resistência à flexão são os mais usados no estudo das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, nomeadamente dos azulejos [54, 61]. Os ensaios de flexão podem ser de dois tipos: flexão em três pontos e flexão em quatro pontos (ou apoios). A Figura 2.17 ilustra esquematicamente estes dois tipos de ensaios de flexão.

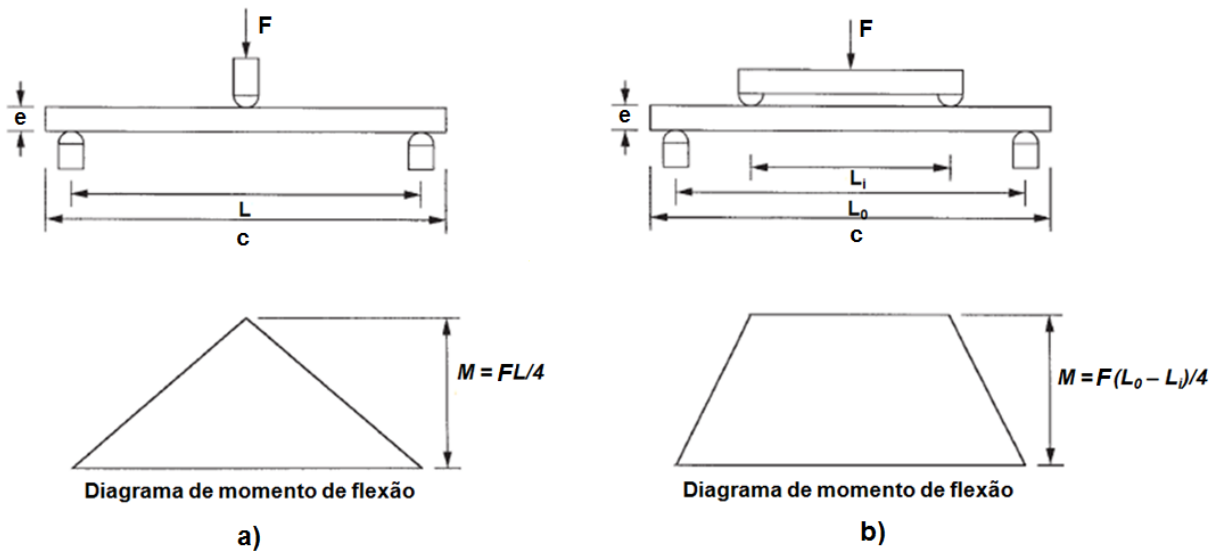


Figura 2.17. Ensaio de a) flexão em três pontos e b) flexão em quatro pontos e respetivos diagramas de momento de flexão (adaptado de [165, 166]).

Neste tipo de ensaios, a amostra é apoiada, na parte inferior em dois pontos distanciados de um comprimento L ou L_0 (Figura 2.13) aplicando-se uma força de flexão (F) gradualmente crescente no apoio ou apoios superiores até à rotura ou fratura do material. Para materiais não uniformes, ou seja, que podem apresentar uma estrutura heterogénea, como é o caso dos azulejos, o ensaio mais adequado é o ensaio de flexão em quatro pontos, já que se minimizam as tensões de corte e se evita a fratura num ponto médio que pode coincidir com um defeito da amostra. A tensão máxima correspondente à fratura é denominada resistência à flexão (σ_f) e é calculada a partir da equação da tensão uniaxial, σ :

$$\sigma = \frac{MC}{I} \tag{2.26}$$

em que M é o momento máximo aplicado, I , o momento de inércia e C a distância do eixo neutro (Figura 2.18) à superfície da amostra. Numa secção transversal retangular o momento de inércia $I = (le^3)/12$ em que l corresponde à largura e e à espessura da amostra.



Figura 2.18. Eixo neutro de uma amostra de secção transversal retangular, mostrando que $C = y$ na equação (2.26).

A tensão é máxima na secção em que $C = y = h/2$ (Figura 2.18), pelo que se obtém a tensão de fratura σ_f , que corresponde à força máxima, F_{max} [170]

$$\sigma_f = \frac{3}{2} F_{max} \frac{(L_0 - L_i)}{le^2} \quad (2.27)$$

onde L_0 e L_i correspondem à distância entre os apoios exteriores e interiores, respetivamente, l à largura e e à espessura da amostra [167]. A resistência à flexão é normalmente expressa em MPa.

A deformação ε é dada pela equação:

$$\varepsilon = \frac{Y6e}{(L_0 + 2L_i) - (L_0 - L_i)} \quad (2.28)$$

em que Y é a deflexão da amostra, que é igual ao deslocamento do travessão. [166]. A partir dos valores de força-deflexão podem-se obter as curvas tensão-extensão a partir das Equações 2.27 e 2.28, em que na equação 2.27, se usa F e não F_{max} . Enquanto a resistência à flexão é obtida através da tensão de fratura σ_f , que é o ponto máximo da curva tensão-extensão, a rigidez do material é expressa pelo módulo de elasticidade (E) determinado pelo declive da curva na zona elástica, como se indica na Figura 2.19 [67]

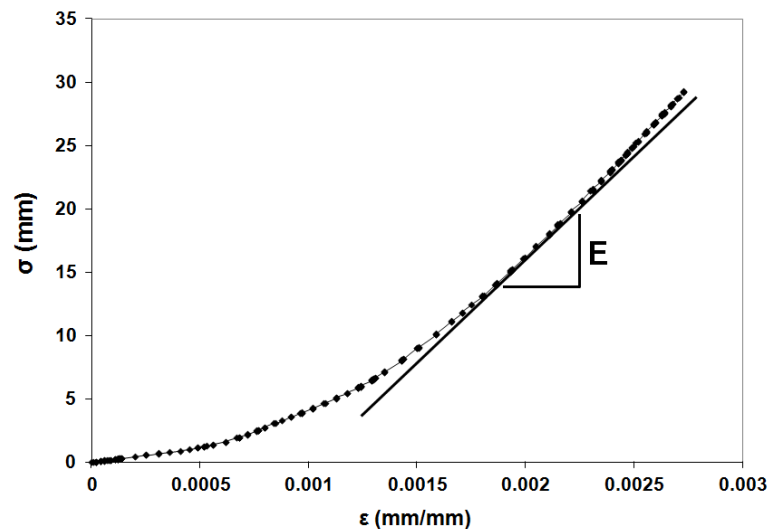


Figura 2.19. Determinação do módulo de elasticidade a partir de uma curva de tensão extensão.

2.8. Ensaios de arrancamento por tração

Um sistema azulejar para revestimento de uma superfície é composto pelo azulejo, um substrato e o material de ligação. Os azulejos são fixados ao substrato através do material de ligação, que em muitos casos é uma argamassa [125]. Há vários fatores que condicionam a adesão dos cerâmicos a um substrato.

Os mecanismos de adesão são geridos em parte por forças de natureza física, como as ligações de van der Waals e a sucção do ligante nos poros, como também por ligações químicas.

2. Técnicas de caracterização

Quando o material de ligação é uma argamassa, ocorre a penetração da leitança (água de amassadura da argamassa constituída por partículas finas de ligante) nos poros e nas rugosidades do suporte. Quando esta solução penetra nos poros e rugosidades, os produtos de hidratação do ligante cristalizam, ancorando a argamassa ao material.

Composições diferentes dos materiais de ligação podem modificar a resistência à adesão e o mecanismo de rotura, que pode ser adesivo ou coesivo. A aplicação de um produto protetor nos azulejos pode aumentar a resistência à adesão [125].

Os ensaios de arrancamento por tração são realizados para avaliar o grau de aderência de um material de revestimento, por exemplo, um azulejo, ao suporte. Em Portugal, a realização de ensaios de arrancamento por tração encontra-se regulamentada pela norma europeia EN 1348:1997 [168]. Esta técnica permite avaliar a tensão de aderência de um cerâmico a um suporte, através da determinação da força de tração necessária para arrancar o cerâmico [169].

A tensão de adesão (f_u) é calculada através do quociente entre a força de rotura (F_u) e a área de ensaio (a) da amostra (Equação 2.29):

$$f_u = \frac{F_u}{a} \quad (2.29)$$

A força de rotura é expressa em N e a área da peça metálica em mm².

Analisando a amostra após o arrancamento é possível determinar o tipo de rotura no ensaio, através da observação da secção. Assim, se a rotura ocorreu na secção que pertence a um dos materiais denomina-se rotura coesiva. Se pelo contrário a rotura ocorre na interface de ligação dos materiais, diz-se que ocorreu uma rotura adesiva. Pode ainda ocorrer a fratura na interface de ligação da pastilha que liga ao dispositivo de aplicação de carga e neste caso o ensaio considera-se nulo.

Os ensaios de arrancamento por tração têm algumas vantagens e desvantagens [170]. Como vantagens pode ser apontada a fácil utilização do dinamómetro, um aparelho leve, portátil e acessível. Os resultados são fiáveis e permitem tirar conclusões rápidas sobre a adesão. Como desvantagens apontam-se o tempo de espera entre a colagem da peça metálica com a cola epóxida, bem como o tempo de cura da argamassa, que podem ser longos e o facto de ser um método destrutivo, podendo por vezes ser necessário a reparação da área de ensaio.

2.9. Ultrassons

Os ensaios de ultrassons são um método de testar materiais que se inclui na área dos ensaios não-destrutivos. Este tipo de ensaios é um instrumento valioso para avaliar defeitos nos materiais com fissuras, inclusões e vazios. Estes defeitos provocam descontinuidades que podem afetar as características físicas, químicas, mecânicas e comprometer a

integridade do material. Apesar de haver inúmeros ensaios não-destrutivos, os métodos que usam ultrassons são, de facto, os mais utilizados devido à sua flexibilidade e baixo custo.

Nos ensaios de ultrassons são usadas ondas ultrassónicas que atravessam os materiais com atenuação, resultante da perda de energia, e são refletidas nas interfaces (sólido/líquido ou sólido/gás). Quando as ondas ultrassónicas encontram fissuras estas alteram o padrão do eco. Os ensaios de ultrassons são bastante utilizados para estimar a porosidade e as constantes de elasticidade de materiais porosos [171-181].

Os dois modos de propagação mais usados nos ensaios de ultrassons são ondas longitudinais e ondas transversais. No caso das ondas longitudinais, as partículas movem-se para a frente e para trás com a mesma direção da propagação da onda. Estas são mais rápidas e fornecem mais informação que as ondas transversais, nas quais as partículas se movem perpendicularmente em relação à direção de propagação da onda. A Figura 2.20 ilustra o movimento das partículas: os transdutores usados nos ensaios de ultrassons utilizam principalmente as ondas longitudinais.

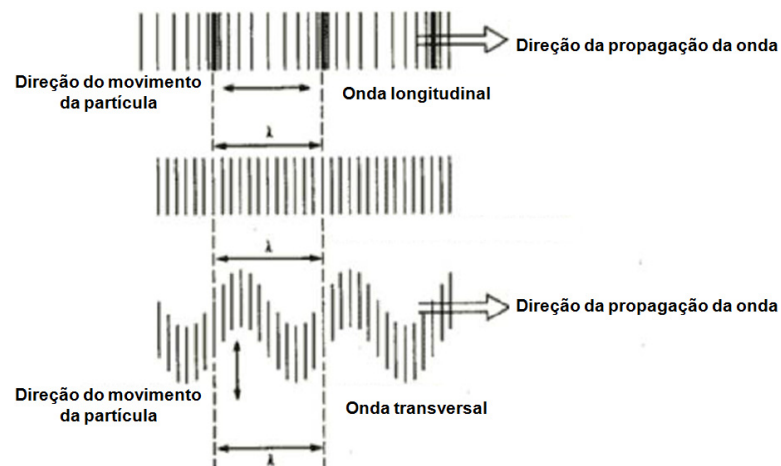


Figura 2.20. Modos de propagação de ondas utilizados em ensaios de ultrassons (adaptado de [182]).

A velocidade das ondas depende das propriedades elásticas e da densidade do meio que estas percorrem. A teoria da elasticidade demonstra que para um meio sólido infinitamente grande, homogéneo e linearmente elástico, a velocidade de propagação das ondas longitudinais v está relacionada com o módulo de elasticidade E , a densidade ρ e o coeficiente de Poisson, ν , segundo a Equação. 2.30 [183]:

$$v = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (2.30)$$

No caso dos materiais cerâmicos, que são essencialmente aluminossilicatos, o coeficiente de Poisson tem o valor de 0.15. Conhecendo o valor da velocidade e a densidade do

2. Técnicas de caracterização

material, é possível estimar o módulo de Young através da equação acima referida. Assim, rearranjando a equação 2.30 para o cálculo do módulo de Young, E obtém-se:

$$E = \frac{v^2 [\rho(1+\nu)(1-2\nu)]}{(1-\nu)} \quad (2.31)$$

2.9.1. Equipamento

O equipamento usado na realização dos ensaios de ultrassons consiste essencialmente num gerador de pulso elétrico que transmite as ondas a um transdutor de transmissão, que se encontra em contacto com o material. Este transdutor transforma os pulsos elétricos em pulsos acústicos que atravessam o material, interagindo com as falhas e defeitos. Após as ondas atravessarem o material, são recebidas por um outro transdutor de receção, também em contacto com o material, que transforma as ondas acústicas, convertendo-as de novo em sinais elétricos. O sinal é amplificado e é conjugado com o valor do intervalo de tempo entre o pulso gerado no transdutor de transmissão e a chegada ao transdutor de receção, sendo o valor da velocidade calculado diretamente [184, 185]. Os transdutores são constituídos por um material piezoelétrico polarizado, que permitem a conversão de impulsos elétricos em vibrações mecânicas e vice-versa [186]. A espessura do material piezoelétrico é o fator determinante para a frequência de trabalho: quanto mais fino for o material, maior será a frequência de trabalho do transdutor.

A medição pode ser efetuada colocando os transdutores de três formas diferentes, como mostra a Figura 2.21:

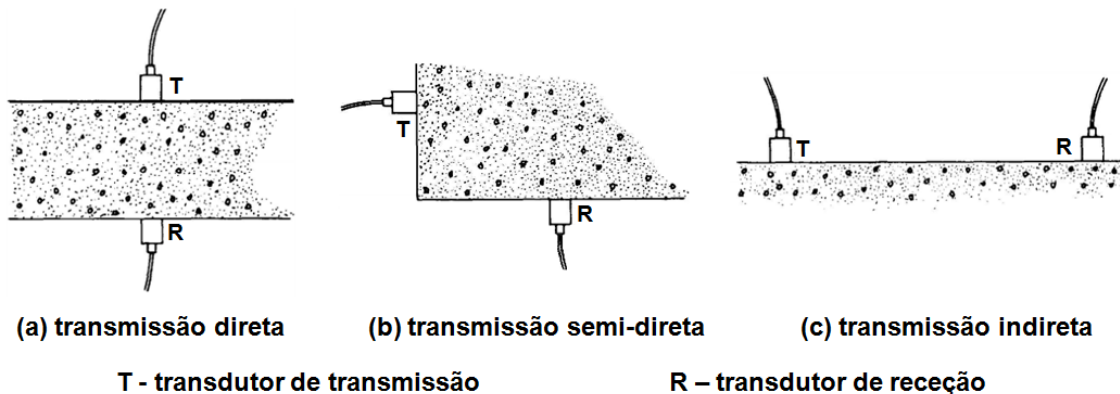


Figura 2.21. Métodos de realização de ensaios de ultrassons (adaptado de [187]).

As medições da velocidade dos ultrassons são bastante afetadas pelo teor de humidade, porosidade e anisotropia dos materiais. Estudos mostraram que a saturação de amostras com água aumenta a velocidade de propagação dos ultrassons quando comparada com a velocidade das amostras secas [176]. Esta evidência pode significar um aumento da dureza resultante da presença de água nos poros do material. Em relação à porosidade, o aumento da quantidade de poros e do tamanho dos poros torna o material mais frágil, diminuindo o

módulo de elasticidade. Como tal, a velocidade dos ultrassons diminui com o aumento da porosidade do material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos de caracterização utilizados no decorrer do trabalho prático. Inicialmente apresentam-se as características das amostras de azulejo e dos produtos protetores com os quais se fizeram os tratamentos de consolidação. É também descrito o protocolo para a síntese dos produtos derivados do (3-glicidoxipropil)metildietoxisilano (GPTMS). Finalmente são referidas as metodologias seguidas nas técnicas utilizadas para avaliar as propriedades das amostras e eventuais modificações introduzidas pelos tratamentos de consolidação.

3.1. Amostras e difração de raios-X

Dado que o presente trabalho teve como objetivo o estudo da proteção de azulejos, bem como a posterior aplicação de tratamentos protetores em azulejos antigos, optou-se por realizar a maioria dos ensaios de otimização com azulejos fabricados atualmente, segundo um procedimento do séc. 18. Ao utilizar estas amostras tentou-se garantir, tanto quanto possível, a semelhança de comportamento com os azulejos considerados azulejos de época, para os quais os tratamentos de consolidação/proteção são de extrema importância. Consequentemente, a maioria dos azulejos usados no trabalho foram amostras cedidas pela Fábrica de Sant'Anna, fabricadas segundo um procedimento artesanal, descrito no Capítulo 1.

Neste trabalho, estudou-se três grupos de amostras. O grupo A inclui as amostras provenientes da Fábrica de Sant'Anna. Os azulejos foram recebidos sob a forma de chacota, ou seja, recebeu-se o corpo cerâmico do azulejo sem vidrado. Cada azulejo foi cortado em 3 amostras com as dimensões 3 cm x 12 cm x e em que e é a altura/espessura da amostra, aproximadamente 0.8 cm, como mostra na Figura 3.1 a.

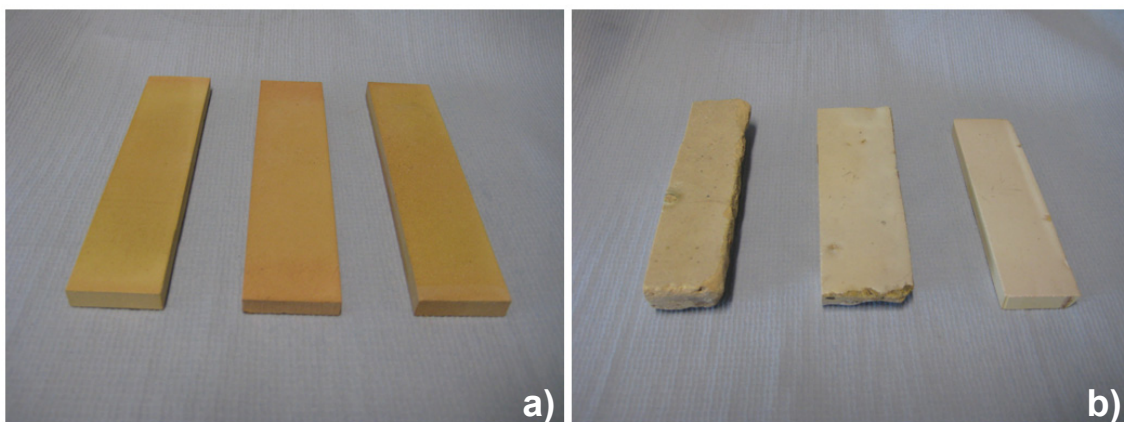


Figura 3.1. Exemplos de amostras de azulejos: a) da Fábrica de Sant'Anna produzidos manualmente seguindo o procedimento do séc. 18 (grupo A); dos séc. 17, 18 e 19, cedidos pelo Museu Nacional do Azulejo (grupo C).

3. Materiais e métodos

O grupo B inclui amostras de pequenas dimensões, cedidas pelo Museu Nacional do Azulejo (MNAz), provenientes de azulejos dos séc. 16, 17, 18, 19-20 e 20. Este grupo de amostras já foi submetido a ensaios de absorção de água, ensaios de flexão e observações de SEM e resultou num artigo [54]. O trabalho contido neste artigo bem como um trabalho posterior [61] foi o mote para a continuação dos estudos que culminaram com o presente trabalho.

As amostras do grupo C foram também fornecidas pelo MNAz, sendo provenientes de azulejos dos séc. 17, 18, 19 e 19-20 (Figura 3.1 b). As amostras do grupo C têm dimensões 3 cm x 12 cm x e, em que a espessura e tem os valores de 2 cm e 1.3 cm respetivamente para as amostras dos séc. 17 e 18, enquanto nas amostras do séc. 19 e 19-20 a espessura é 0.8 cm. As amostras dos grupos B e C são designadas pelos séculos a que pertencem.

A composição mineralógica das amostras de azulejo foi determinada através análises de difração de raios-X. As amostras retiradas do corpo cerâmico dos azulejos foram reduzidas a pó num almofariz de ágata e o pó foi colocado num porta-amostras de alumínio com uma cavidade retangular com cerca de 1 mm de profundidade (Figura 3.2 a). Os difratogramas foram obtidos num difratómetro da marca Philips modelo PW 1730 (Figura 3.2 b) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).



Figura 3.2. a) Porta-amostras utilizado nos ensaios de difração de raios-X; b) Difratómetro de raios-X Philips 1730.

Os difratogramas foram obtidos entre 15 a $50^\circ 2\theta$, com *step size* de $0.05^\circ 2\theta$ e *time per step* de 0.5 s, operando a 40 kV e 30 mA na ampola de raios-X. Os difratogramas foram analisados por comparação com os dados das fichas do *International Center for Diffraction Data* (ICDD). A análise do corpo cerâmico das amostras dos grupos A e B foi realizada em trabalhos anteriores [54, 61]. Os difratogramas obtidos apresentam-se nas Figuras 3.3 a e 3.4.

A análise mineralógica das amostras do grupo A (Figura 3.3) revelou que o corpo cerâmico é constituído principalmente por quartzo (SiO_2 , ICDD: 33-1161) e calcite (CaCO_3 , ICDD: 5-586), provenientes da matéria-prima. Foram também identificadas algumas fases formadas durante a cozedura pela combinação de minerais presentes, como é o caso da gehlenite ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$, ICDD: 35-755), do diopsídio (CaMgSiO_6 , ICDD: 11-654), wollastonite (CaSiO_3 , ICDD:42-547) e da mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ICDD:15-776). Esta última encontra-se em pequena quantidade. Os picos de difração na zona de 27° a $29^\circ 2\theta$ foram identificados como sendo feldspatos.

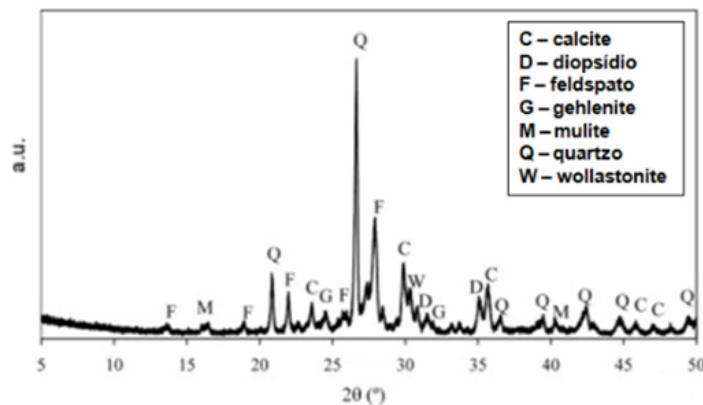


Figura 3.3. Difratograma obtido na análise mineralógica dos azulejos do grupo A – amostras provenientes da Fábrica de Sant’Anna (retirado de [61]).

Na Figura 3.4 a) apresentam-se os difratogramas obtidos para as amostras do grupo B. Os difratogramas podem agrupar-se em três grupos, constituídos respetivamente pelas amostras i) do séc. 16, ii) dos séc. 17, 18 e 19-20 e iii) séc. 20. Em todos os casos estão presentes as fases quartzo, calcite, gehlenite e diopsídio. Detetaram-se vestígios de mulite nas amostras dos séc. 17 a 20, bem como vestígios de feldspatos (albite e anortite). O difratograma de raios-X da amostra do séc. 20 é bastante distinto dos restantes deste grupo, apresentando praticamente apenas quartzo.

Os difratogramas obtidos para as amostras do grupo C encontram-se na Figura 3.4 b). Os difratogramas dos séc. 17 e 19 revelam que as pastas destes séculos são mais ricas em quartzo do que as das amostras do grupo B dos mesmos séculos. A amostra do séc. 18 tem um padrão de difração muito semelhante ao padrão obtido para a amostra do séc. 18 do grupo B.

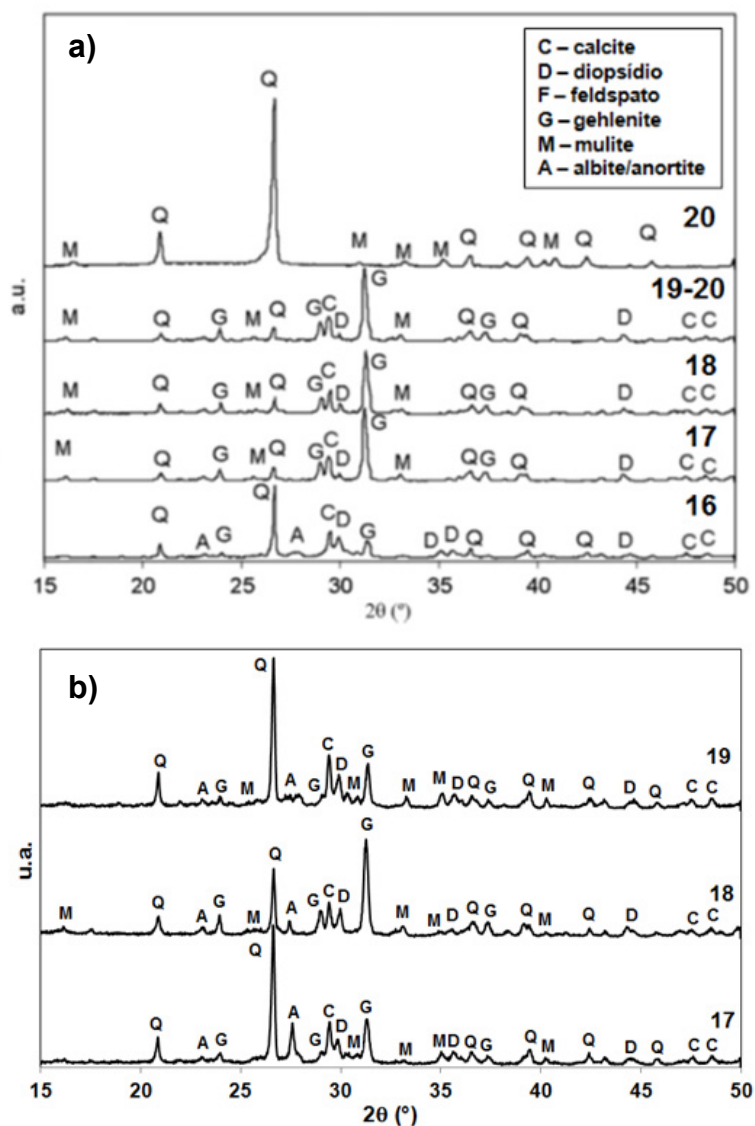


Figura 3.4. Difratogramas obtidos na análise mineralógica dos azulejos provenientes do Museu Nacional do Azulejo a) do grupo B (retirado de [54]) e b) do grupo C.

Quando se compara o difratograma correspondente ao corpo cerâmico das amostras do grupo A com os difratogramas do corpo cerâmico de azulejos de época do grupo B e do grupo C, nomeadamente séc. 17, 18 e 19-20, constata-se que apesar de não existir coincidência completa, o difratograma das amostras do grupo A apresenta fases cristalinas que mostram que a cozedura foi efetuada a uma temperatura relativamente semelhante. De notar que o material de partida também terá semelhanças com o usado no séc. 18, embora os difratogramas das amostras produzidas atualmente revele a presença de quantidades significativas de quartzo.

3.2. Polímeros

A impregnação de azulejos executada na maioria dos departamentos de conservação de museus, como no caso do MNAz, consiste na aplicação de Paraloid B-72, em solução de

concentração 10% (m/v) em acetona. A aplicação deste produto é feita através de dois tratamentos de imersão, cada um deles durante 180 minutos. Antes de se realizarem estes tratamentos o azulejo é imerso em acetona até não se observar libertação de bolhas. Neste trabalho usou-se este produto, bem como outros produtos comerciais ou preparados laboratorialmente.



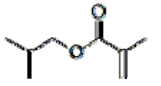
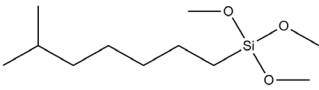
3.2.1. Polímeros comerciais

Os polímeros comerciais testados no presente trabalho, para a consolidação/proteção de azulejos, foram: Paraloid B-72, Elvacite 2046, Elvacite 4067, Tegovakon V 100, tal como recebido e em mistura com Paraloid B-72, e Silres BS 290 (Tabela 3.1).

O Paraloid B-72 é um poli-(metacrilato de etilo-co-metacrilato) (na proporção 70/30), enquanto Elvacite 2046 é um *n*-butilmetacrilato-co-iso-butilmetacrilato, 60/40, e Elvacite 4067 é um iso-butilmetacrilato. O Tegovakon V 100 é um silicato de etilo, TEOS (tetraetilortossilicato), pré-polimerizado em aguarrás, enquanto Silres BS 290 é uma mistura de silano e siloxano.

Na Tabela 3.1, estão indicadas algumas características dos produtos poliméricos, nomeadamente a sua designação comercial, a designação que vai ser usada no trabalho, a marca que os comercializa, a concentração de produto usada e a apresentação ao ser adquirido.

Tabela 3.1. Polímeros comerciais e as suas características (EMA – etilmetacrilato; MA – metilacrilato; EA – etilacrilato; MMA – metilmetacrilato; *i*BMA – isobutilmetacrilato; TEOS – ortossilicato de tetraetilo).

Produto	Designação	Marca	Estrutura	Formulação	Apresentação
Paraloid B-72 (EMA/MA 70/30)	PB72	Rhom and Haas		0.5%, 1%, 5% e 10% em acetona (m/v)	Pequenos cilindros
Elvacite 2046 (EA/MMA 60/40)	E2046	Lucite International		1%, 5% e 10% em acetona (m/v)	Esferas
Elvacite 4067 (<i>i</i> BMA)	E4067	Lucite International		1%, 5% e 10% em acetona (m/v)	Esferas
Tegovakon V 100	TGV	Evonik	TEOS pré-polimerizado	como recebido e misturado com PB72	Líquido
Silres BS290	SBS	Wacker		1:5, 1:15 em <i>white spirit</i> (v/v)	Líquido

3. Materiais e métodos

3.2.2. Impregnação dos azulejos com produtos comerciais

Antes da impregnação com os polímeros em estudo, as amostras de azulejo foram secas numa estufa com circulação de ar forçado (Heraeus SA, UT-6120) a 100 °C, durante uma noite.

Muito embora a aplicação do polímero possa ser feita por pincel, spray ou impregnação por imersão, estudos anteriores [61] revelaram que este último método era o mais eficaz, pelo que foi o usado neste trabalho.

Na consolidação utilizou-se uma tina de vidro modificada com pinos na superfície interior e inferior, de modo a permitir imergir completamente a amostra. Esta foi colocada sobre os pinos da tina, onde previamente havia sido colocada alguma solução. Seguidamente introduziu-se solução suficiente para que as superfícies laterais da amostra ficassem totalmente imersas. Colocou-se um vidro de relógio a tapar a tina, permitindo a impregnação da amostra durante um tempo determinado (Figura 3.5). No final do tempo de impregnação, retirou-se a amostra da tina, colocou-se numa placa de Petri numa hotte, com a face que foi consolidada virada para cima. As amostras foram deixadas a secar até que não se verificasse alteração no peso entre duas pesagens consecutivas. Após a secagem, os azulejos foram guardados ao abrigo da humidade para os ensaios posteriores.



Figura 3.5. Tina de vidro e impregnação de uma amostra de azulejo.

Os tratamentos de impregnação foram efetuados usando os produtos e as formulações que se encontram na tabela 3.1.

As amostras são designadas pela abreviatura do nome do produto seguida da concentração usada (% m/v ou v/v, conforme os casos) e do tempo de imersão (30 min ou 180 min). Por exemplo, a amostra PB72-1-180 significa que o produto protetor utilizado foi o Paraloid B-72, foi usada uma solução com concentração de 1% (m/v) em acetona e o tempo de imersão foi de 180 min. Nas amostras em que se efetuou mistura de TGV e PB72, as amostras são designadas por TGVPB72, seguido da concentração da solução de Paraloid B-72 utilizada na mistura e do tempo de imersão. No caso de o produto ter sido usado tal como foi

recebido, as amostras são designadas por produto protetor seguido do tempo de impregnação. Por exemplo, a amostra TGV-180 significa que o produto utilizado foi o Tegovakon V 100 e o tempo de imersão foi de 180 min.

A quantidade de polímero retido é determinada pelo quociente entre a diferença entre a massa final e inicial da amostra, dividido pela massa inicial da amostra.

No caso das amostras do grupo A (Fábrica de Sant'Anna) foram preparadas três amostras para cada uma das condições experimentais ensaiadas. Nas amostras do grupo B e C (Museu Nacional do Azulejo) foi preparada uma única amostra para cada tipo de tratamento.

3.2.3. Preparação dos polímeros derivados de GPTMS e impregnação

Os polímeros GPTMS ((3-glicidoxipropil)metildietoxisilano) e o híbrido sintetizado a partir do GPTMS e DETA (dietilenotriamina) GPTMS/DETA, também foram testados como consolidantes.

Polímero GPTMS hidrolisado

Num copo, colocou-se 30 ml de água desionizada e adicionou-se 30 ml de GPTMS (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$). Após estar sob agitação durante cerca de 5 min, adicionou-se 240 ml de 2-propanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) (proporção 1:1:8). Deixou-se em agitação durante 24 h, à temperatura ambiente, com o recipiente coberto com *parafilme*, de forma a promover a hidrólise. Após as 24 h, verteu-se a solução para uma tina onde se colocaram as amostras em impregnação. Foram testados dois tempos de imersão (30 min e 180 min) após o que, as amostras secaram à temperatura ambiente durante 1 h, com a face imersa voltada para cima. Após a secagem, as amostras foram colocadas num forno a 150 °C durante 1 h e 30 min, para promover a cura. As amostras impregnadas com este polímero são designadas pela abreviatura GPTMS seguida do tempo de imersão (30 min ou 180 min).

Polímero GPTMS/DETA

Num copo, colocou-se 50 ml de água e adicionou-se 50 ml de GPTMS. Após a agitação durante cerca de 5 min, foi adicionado 400 ml de 2-propanol (proporção 1:1:8). Manteve-se a agitação durante 24 h, à temperatura ambiente, com o recipiente coberto com *parafilme*, de forma a promover a hidrólise. Após este tempo, adicionou-se lentamente 10 ml DETA (Sigma-Aldrich, 99%) e deixou-se em agitação por 5 min. De seguida, verteu-se a solução para uma tina onde se introduziram as amostras em imersão. Foram testados dois tempos de imersão: 10 min e 30 min. Após a imersão, as amostras ficaram a secar à temperatura ambiente durante 1 h e 30 min, com a face imersa voltada para cima, após o que, foram colocadas num forno a 150°C durante 1 h e 30 min. As amostras impregnadas com este polímero são designadas pela abreviatura GPTMS/DETA seguida do tempo de imersão (10 min ou 30 min).

3. Materiais e métodos

No caso deste polímero, havia a possibilidade de a solução polimerizar rapidamente e, por esta razão, o tempo de imersão foi reduzido relativamente ao procedimento usado com o GPTMS. Com efeito, verificou-se que a solução começou a flocular após cerca de 120 min. Na tabela 3.2 faz-se um resumo dos produtos usados, formulação e tempo de imersão para os vários grupos de amostras.

Tabela 3.2. Tabela resumo dos produtos utilizados, bem como formulação e tempo de imersão, para os grupos de amostras A, B e C.

Amostras	Produtos	Formulação	Tempo imersão (min)
Grupo A	PB72	0.5%; 1%; 5%; 10% (m/v em acetona)	30; 180
	E2067	1%; 5%; 10% (m/v em acetona)	180
	E4067	1%; 5%; 10% (m/v em acetona)	180
	TGV	Como recebido	180
	SBS	1:5; 1:15 (v/v em <i>white spirit</i>)	180
	TGVPB72	TGV + PB72 (5% e 10% (m/v) em acetona)	180
	GPTMS	hidrolisado	30; 180
	GPTMS/DETA	híbrido	10;30
Grupo B	PB72	10% (m/v em acetona)	180 (dois tratamentos)
Grupo C	PB72	10% (m/v em acetona)	180

3.3. Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C

Um dos métodos usados na determinação da porosidade e de possíveis modificações desta propriedade, introduzidas pelo tratamento de consolidação das amostras de azulejos antigos (amostras do grupo B), foi a adsorção de azoto. As isotérmicas de azoto a -196 °C foram determinadas num equipamento automático Quantachrome, modelo Nova 2000e (Figura 3.6 a).

As amostras de azulejo foram cortadas em pequenos pedaços (Figura 3.6 c) com tamanho apropriado à célula utilizada (Figura 3.6 b), usando-se aproximadamente 4 g de amostra em cada ensaio. Antes da aquisição das isotérmicas, desgaseificou-se as amostras a 120 °C durante 2 h 30 min, em vácuo de uma bomba rotativa, de modo a que os gases e humidade que se encontrassem adsorvidos na sua superfície, fossem removidos. Após este tratamento, determinou-se o peso da amostra seca.

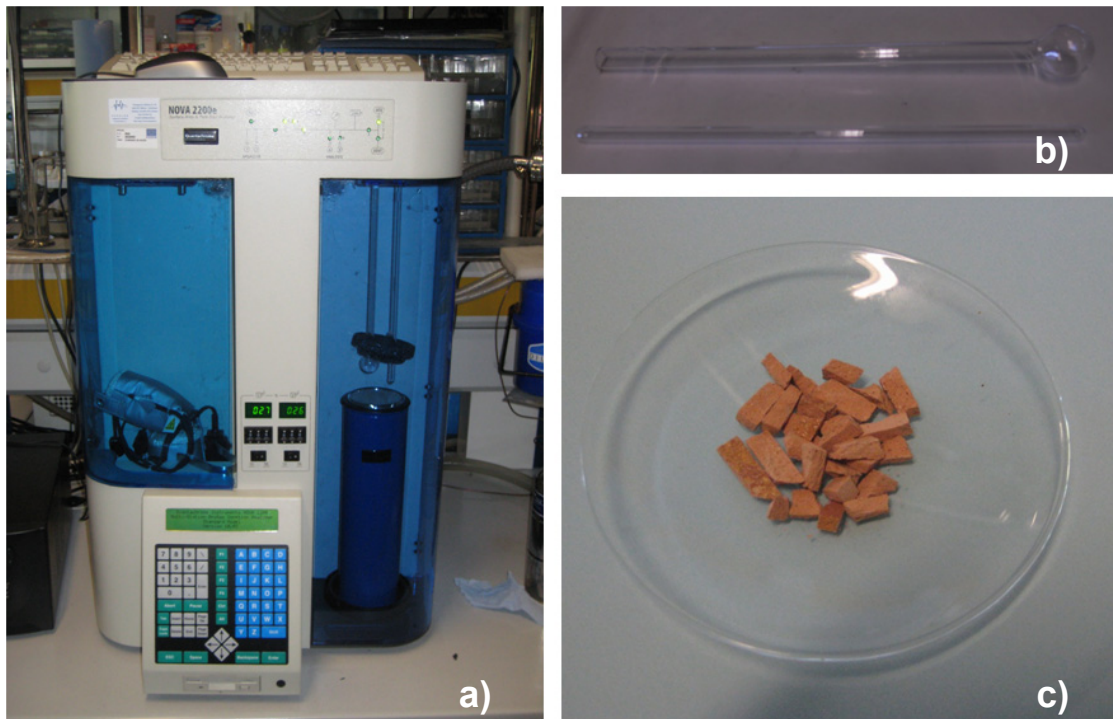


Figura 3.6. a) Aparelho automático Quantachrome, modelo Nova 2200e; b) célula usada nos ensaios; c) amostras de azulejo cortadas para o ensaio.

As isotérmicas de adsorção de azoto foram usadas para a determinação da área superficial específica, A_{BET} , pela aplicação do método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), considerando que a área molecular do azoto, isto é, a área ocupada por uma molécula de azoto na monocamada completa é de 0.162 nm^2 . O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de azoto adsorvido próximo da saturação ($p/p^0 = 0.95$), usando o valor da densidade do azoto líquido à temperatura de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.808 g/cm^3) e assumindo que os poros se encontram preenchidos com adsorvato condensado no estado líquido.

3.4. Picnometria de hélio

A medição da porosidade das amostras de azulejos antigos (amostras do grupo B) tratadas e não tratadas, foi também efetuada através da picnometria de hélio. Para tal, foi usado um picnómetro de gases Micromeritics modelo AccuPyc 1330 (Figura 3.7 a) com hélio (Praxair, 99.995%). O picnómetro utiliza hélio para determinar o volume da amostra, medindo a variação de pressão do gás num volume calibrado.

Antes da realização do ensaio, as amostras (Figura 3.7 b) foram secas numa estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, durante a noite, e arrefecidas num exsiccador, até atingirem a temperatura ambiente. O picnómetro de hélio foi calibrado usando um volume padrão.

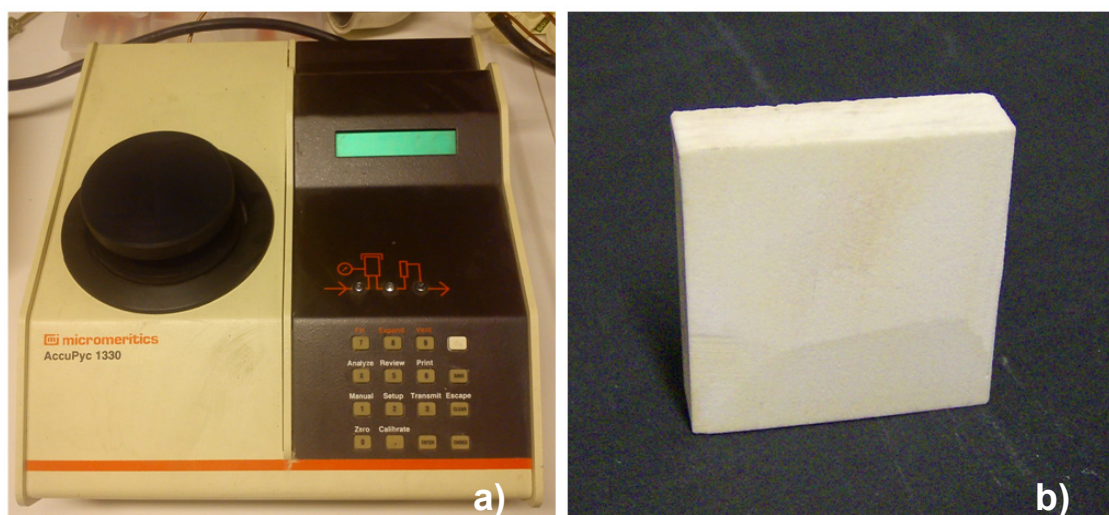


Figura 3.7. a) Picnómetro de gás AccuPyc 1330; b) exemplo de amostra de azulejo utilizada nos ensaios de picnometria de hélio (amostras com dimensões aproximadas 3 cm x 3 cm x 3 cm).

O ensaio consiste em duas etapas: uma primeira fase de purga para limpar a amostra e remover ar e humidade do interior da câmara e a segunda etapa onde se realiza a medição do volume da amostra. Na primeira etapa, efetuaram-se cinco purgas a 103 kPa, que consistem em ciclos de introdução/remoção de hélio da câmara. Em seguida, são feitos cinco testes à pressão de 103 kPa e à taxa de equilíbrio de 0.03 kPa/min. Na segunda etapa, faz-se a introdução de hélio na câmara que contém a amostra até se atingir a pressão requerida, ocorrendo a subsequente expansão do gás para a câmara de referência/expansão até ser atingida uma pressão de equilíbrio. O volume poroso foi calculado através da diferença entre o volume geométrico determinado com uma craveira e o volume determinado pela picnometria de hélio.

3.5. Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV)

Para se avaliar a microestrutura e porosidade das amostras foram efetuadas observações através de um microscópio de emissão de campo Jeol JSM-7001F (Figura 3.8). Fizeram-se observações com eletrões secundários em amostras de azulejo tratadas e não tratadas, com energia de excitação entre 15 e 20 kV. Como as amostras de azulejo não são condutoras foi necessário recobri-las com uma camada metálica por deposição de ouro.

Em alguns casos, nas fotomicrografias obtidas foi efetuada análise de imagem para determinar a porosidade média e a distribuição do tamanho de poros. Neste procedimento, cada poro foi contornado por uma linha e a área do poro foi medida diretamente pelo software de análise de imagem, SigmaScan Pro 5 [188]. Realizou-se um mínimo de 200 medições para cada amostra. A distribuição de tamanhos de poros apresenta-se em histogramas, em que se representa a frequência da área de poros em função dos intervalos

de áreas. A fração total de poros ou porosidade média foi determinada dividindo a soma da área ocupada pelos poros pela área total de medição.



Figura 3.8. Microscópio eletrônico de varrimento JEOL JSM-7001F.

3.5.1. Microanálise

Em conjunto com a microscopia eletrônica de varrimento, foi feita a caracterização química de amostras tal qual e de algumas amostras tratadas. A microanálise foi efetuada no mesmo microscópio eletrônico (Figura 3.8) com detetor de EDS acoplado (Oxford Instruments). A análise foi feita em três locais diferentes para cada amostra, com energia de excitação de 20 kV, sendo a aquisição feita durante cerca de 40 s. Deste modo, determinaram-se as quantidades em peso dos elementos químicos presentes nos azulejos.

3.6. Absorção de água por capilaridade

Para avaliar a eventual modificação das propriedades hidrófobas dos azulejos após os tratamentos de proteção, foram efetuados testes de absorção de água por capilaridade, como se ilustra na Figura 3.9. Estes testes foram realizados segundo a norma UNI 10921:2001 [149] em amostras de azulejo consolidadas e em amostras não tratadas.

Numa tina de vidro, colocou-se uma pilha de papel de filtro com 1 cm de altura cortada à medida das amostras (3 cm x 12 cm). Introduziu-se água destilada na tina até que a pilha ficasse imersa até metade da altura, de modo a que o papel absorvesse a água por capilaridade. Depois do papel de filtro estar impregnado com água, colocou-se a amostra tratada com a face consolidada em contacto com o papel de filtro húmido. A intervalos de tempo determinados, retirou-se o azulejo, passou-se por um pano absorvente húmido, para retirar o excesso de água da superfície, e pesou-se numa balança analítica (Mettler AE240). O teste prolongou-se até um tempo total de 24h de forma a garantir a saturação da amostra.

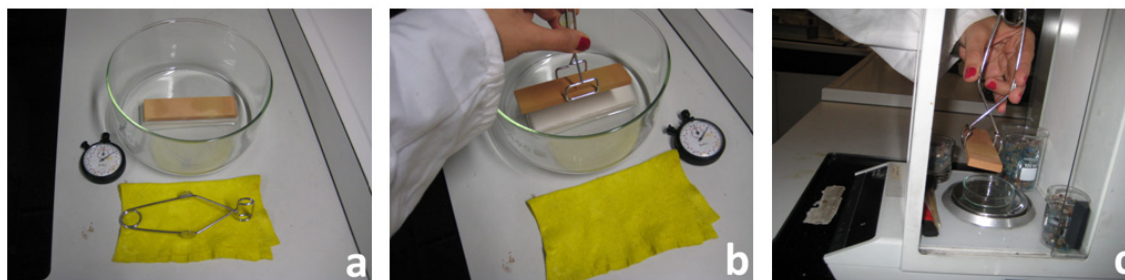


Figura 3.9. Etapas do ensaio de absorção de água: a) amostra sobre a pilha de papel de filtro; b) o azulejo é passado por um pano absorvente húmido para retirar o excesso de água; c) pesagem da amostra.

Os ensaios de absorção de água permitem determinar os parâmetros referidos no capítulo 2, nomeadamente a capacidade de imbibição (C.I.), o coeficiente de absorção de água (A) e a porosidade aberta (op). A capacidade de imbibição foi determinada pelo cálculo da massa de água absorvida até à saturação (após 24 h de contacto com a água), expressa em percentagem relativamente à massa da amostra seca. O coeficiente de absorção de água foi calculado a partir do declive inicial das respetivas curvas de absorção, fazendo um ajuste por regressão linear. A porosidade aberta é a medida dos poros do material acessíveis à água e é calculada a partir da massa da amostra saturada com água e da massa de amostra seca. Em alguns casos, foram feitos ensaios de absorção de água em amostras designadas por “envelhecidas”, após 1 ano de ter sido feita a consolidação.

3.7. Permeabilidade ao vapor de água

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água tem como objetivo avaliar a influência do tratamento de impregnação na permeabilidade do material à passagem de vapor de água. Os ensaios foram realizados conforme a norma europeia EN 1015-19 [162] e a ficha de ensaio FE Pa17 do LNEC. Usou-se o método da “cápsula húmida”, que, tal como se referiu no capítulo 2, implica o uso de uma solução salina no interior de um recipiente, com o intuito de provocar um fluxo de vapor de dentro para fora da cápsula.

Iniciou-se o ensaio marcando uma janela de 2 cm x 2 cm numa folha de acrílico de 5 cm x 5 cm. Após o corte desta janela, a folha foi colocada em cima da amostra e marcou-se o limite da janela no azulejo. Colocou-se uma solução saturada de KNO_3 ($\text{RH} (\%) = 93.6 \pm 0.6\%$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ [189]) no interior dos recipientes e colou-se a folha de acrílico no topo do recipiente com cola quente de silicone (Figura 3.10 a). Por cima, foi colada a amostra de azulejo. A área em redor da janela marcada anteriormente na amostra foi recoberta com parafina quente líquida (Figura 3.10 a). O uso de parafina como vedante garante que o fluxo de vapor de água ocorre exclusivamente pela área marcada no azulejo. Além disso, garante-se também que a temperatura e humidade se mantêm constantes no sistema.

Procedeu-se à pesagem dos conjuntos copo-amostra numa balança analítica (A&D FR-300). Após a pesagem inicial, os recipientes foram colocados numa câmara climática Fitoclima 300 EDTU da Aralab (Figuras 3.10 b e c) que se manteve à temperatura de 23 ± 2 °C e $50\pm 5\%$ em humidade relativa.

Os conjuntos copo-amostra foram pesados periodicamente, de modo a determinar a quantidade de vapor de água que se difunde através das amostras. O ensaio foi considerado terminado quando a quantidade de vapor de água que atravessava o provete por unidade de tempo era constante.

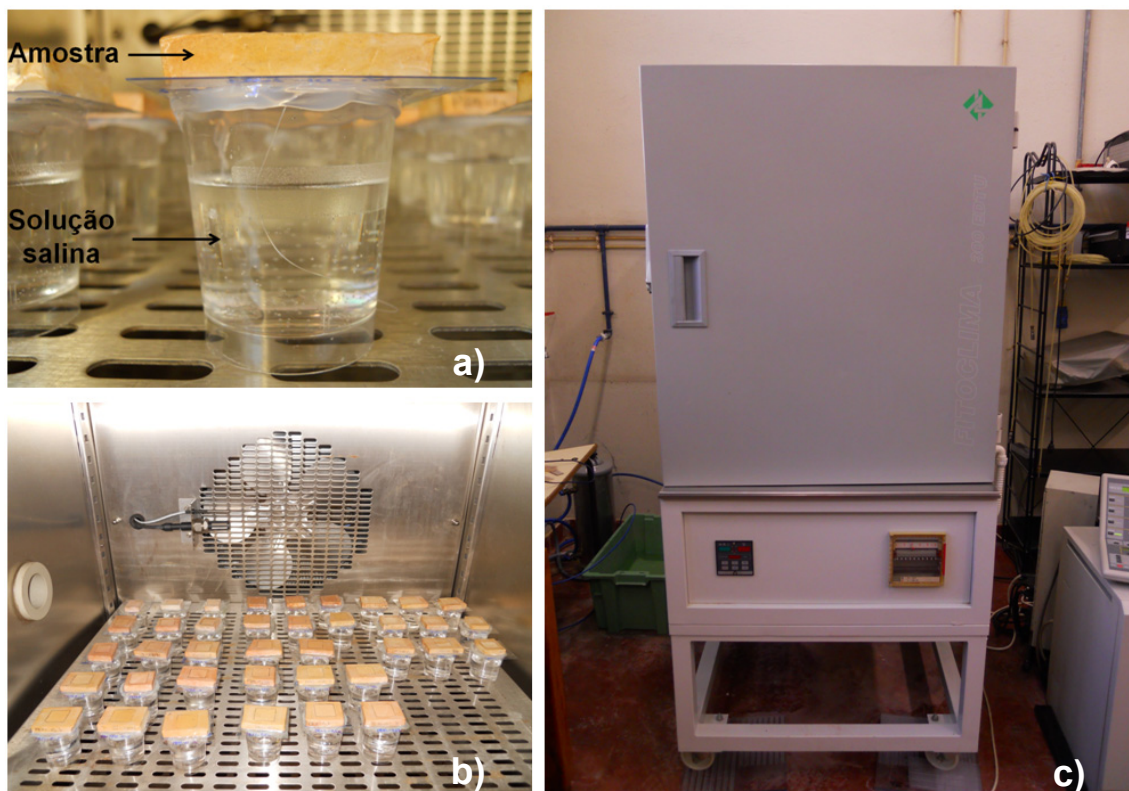


Figura 3.10. a) Provete de ensaio mostrando o método “cápsula húmida”; b) provetes no interior da câmara climática; c) câmara Fitoclima 300 EDTU da Aralab.

3.8. Ensaios de resistência à flexão

As propriedades mecânicas dos azulejos foram determinadas através de ensaios de flexão. Os ensaios foram efetuados numa máquina universal de ensaios mecânicos marca Instron modelo 5566 (Instron Corporation, Canton, USA), em amostras tal qual e em amostras tratadas. Os ensaios de flexão realizados foram do tipo flexão em 4 pontos (Figura 3.11) e consistem em aplicar tensões crescentes de forma a quebrar o azulejo, determinando-se a tensão de fratura. A distância entre apoios superiores foi de 4 cm, enquanto nos apoios inferiores foi de 8 cm. Usou-se uma célula de carga de 10 kN e velocidade de deslocamento do travessão de 0.5 mm min^{-1} .

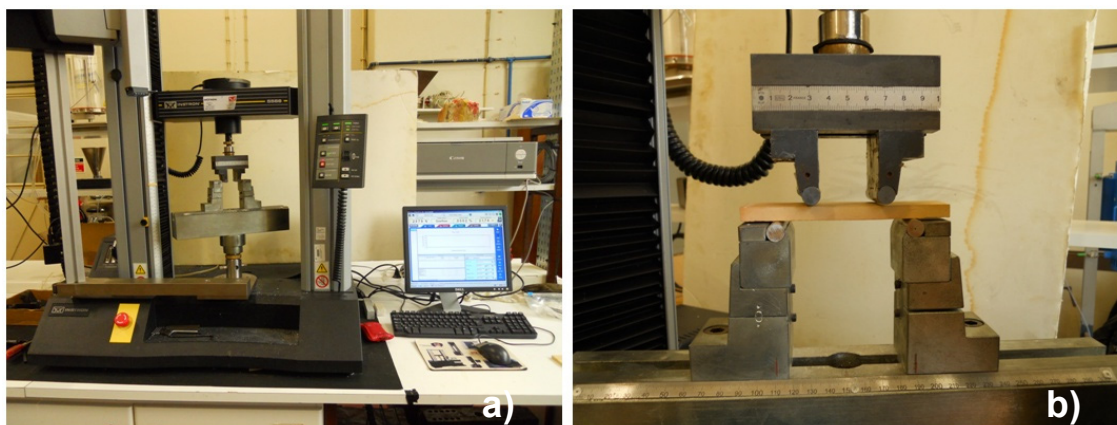


Figura 3.11. a) Máquina de ensaios mecânicos universal Instron 5566 onde foram efetuados os ensaios de flexão; b) amostra colocada nos 4 apoios.

Foram feitos ensaios de flexão para todas as amostras do grupo A, para os diferentes produtos protetores e concentrações, num mínimo de três amostras em cada caso. No caso das amostras do grupo B, os ensaios de flexão foram realizados em trabalhos anteriores [54]. Nas amostras do grupo C, que também foram cedidas pelo MNAz, só foi possível fazer um único ensaio de flexão, devido a só existir uma amostra para cada tratamento.

3.9. Ensaio de resistência ao arrancamento por tração

Os ensaios de resistência ao arrancamento por tração foram realizados para avaliar eventuais modificações provocadas pelo tratamento de consolidação na adesão das amostras a um substrato, em particular a uma argamassa. Estes ensaios consistem na determinação da força de adesão da amostra de azulejo ao suporte a partir da tensão máxima necessária ao arrancamento, aplicada por tração perpendicular à superfície da amostra. Os ensaios foram realizados segundo a ficha de ensaio FE Pa36 do LNEC e a norma EN 1348:1997 [168].

Os ensaios de arrancamento por tração foram realizados em amostras tratadas e não tratadas, que foram coladas em tijolos usando uma argamassa preparada com areia do rio Tejo e cal hidratada (Calcidrata). Iniciou-se a preparação da argamassa com a medição da massa volúmica aparente da areia e da cal, através de um dispositivo para a medição da massa volúmica aparente, utilizado nos laboratórios LNEC (Figura 3.12 e 3.13).



Figura 3.12. Dispositivo para avaliação de massa volúmica aparente.

Antes de iniciar o procedimento, pesou-se o copo de volume conhecido (1 dm^3) a ser utilizado nas medições. Seguidamente, colocou-se areia (ou cal) até encher o cone tendo a tampa inferior fechada (Figura 3.13 a). Abriu-se a tampa para que a areia (ou a cal) caísse no copo e raspou-se o excesso com uma espátula (Figuras 3.13 b e c), pesando de seguida o conjunto copo e componente (areia ou cal). Após se retirar o peso do copo ao valor obtido desta medição, calculou-se a massa volúmica aparente. Este procedimento foi repetido três vezes, para a areia e para a cal.

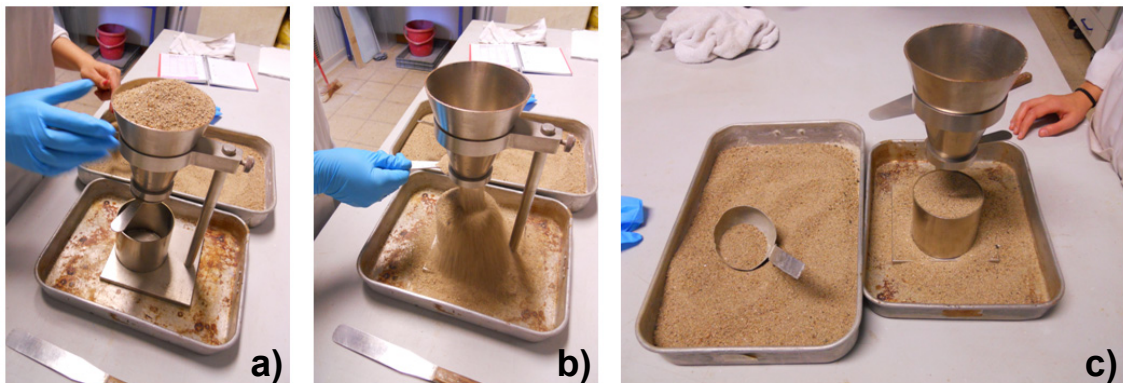


Figura 3.13. Processo de medição das massas volúmicas: a) colocação de cal no cone; b) abertura da tampa inferior; c) aspeto final do copo.

Após a medição das massas volúmicas dos componentes, preparou-se a argamassa segundo a norma EN 1015-2 [190]. Juntou-se areia e cal na proporção de 1:3, em volume, na tigela da misturadora e misturou-se com uma colher até se obter uma mistura homogénea. Colocou-se o copo na misturadora Hobart (Figura 3.14) e adicionou-se um determinado volume de água. Mexeu-se durante 2.5 min, parou-se e misturou-se com a colher e colocou-se novamente a misturar na misturadora por mais 0.5 min.



Figura 3.14. Máquina misturadora Hobart.

Após se preparar a argamassa, mediu-se a trabalhabilidade através de um teste de espalhamento com o dispositivo mostrado na Figura 3.15, segundo a norma EN 1015-3 [191]. Introduziu-se a argamassa num molde tronco-cónico, centrado no disco com a ajuda de uma colher, em duas camadas compactadas individualmente com 10 pancadas de um batente.

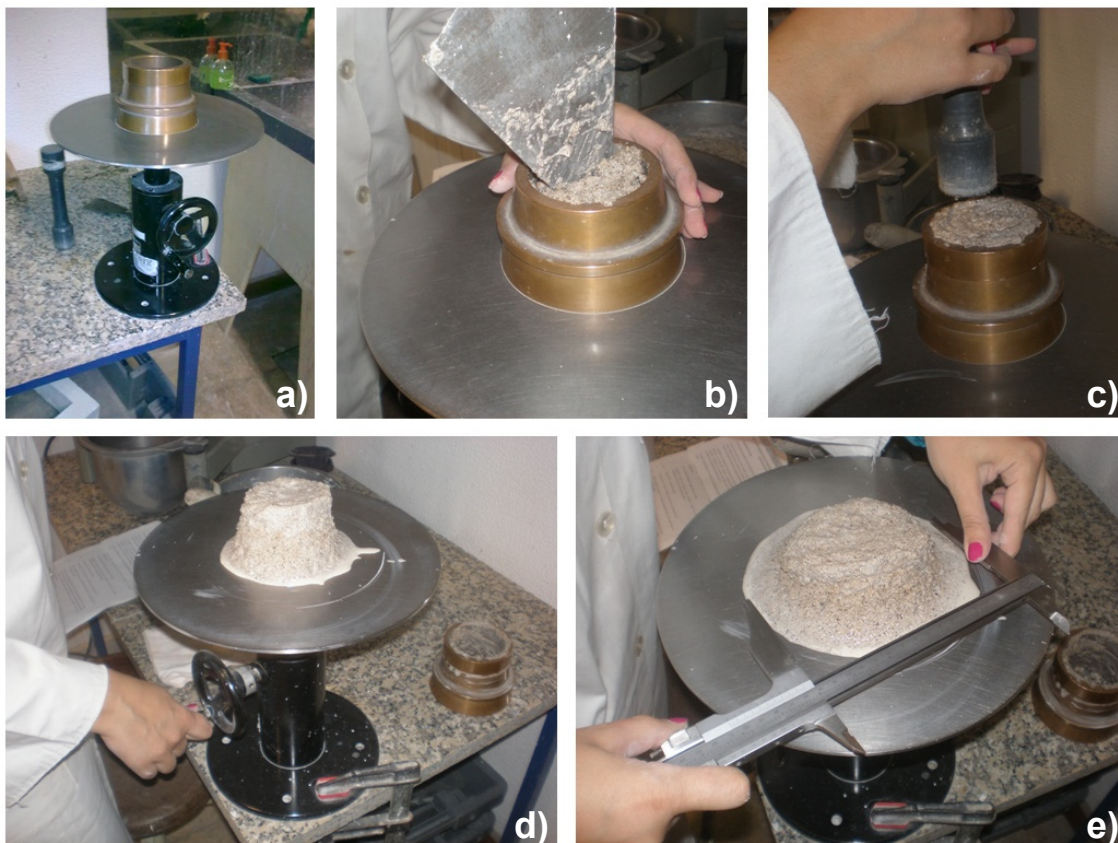


Figura 3.15. Teste de trabalhabilidade: a) dispositivo de testes de trabalhabilidade – mesa de trabalhabilidade; b) colocação de argamassa no molde; c) uso do batente para compactar a argamassa; d) amostra sujeita à ação de pancadas; e) medição do diâmetro de espalhamento.

Após a compactação, retirou-se o excesso de argamassa com uma colher. Esperou-se 15 s e removeu-se o molde na vertical. Através da rotação manual do manípulo aplicaram-se 15 pancadas, espaçadas de 1 s, com o manípulo da mesa de trabalhabilidade. Com a ajuda de

uma craveira, mediu-se o diâmetro da argamassa espalhada em duas direções perpendiculares. A média das duas medidas deverá ser aproximadamente 15 cm. Este procedimento foi efetuado em todas as misturas de argamassa para garantir a uniformidade das mesmas.

A massa volúmica aparente da argamassa, no estado fresco, também foi medida. Para tal, o copo (1 dm³), previamente pesado, foi preenchido até metade da capacidade com argamassa (Figura 3.16). Procedeu-se a uma ligeira compactação inclinando o recipiente em várias direções e deixando-o cair 10 vezes sobre a mesa. Preencheu-se o copo em toda a capacidade e repetiu-se o processo de compactação, pesando o conjunto copo e argamassa. Após se retirar deste valor o peso do copo, procedeu-se ao cálculo da massa volúmica da argamassa.



Figura 3.16. Enchimento do copo usado no cálculo da massa volúmica aparente.

Com a ajuda de uma colher, a mistura de argamassa 1:3 em volume de cal e areia, à qual se adicionou água, foi atirada vigorosamente contra o tijolo de forma a ficar espalhada pela superfície, operação que é designada por “salpico”. O tijolo foi deixado secar durante 24 h. Borrifou-se com água o tijolo onde previamente se havia feito a operação de “salpico” (Figura 3.17 a) e, com uma colher, espalhou-se a argamassa preparada (Figura 3.17 b) de modo a formar uma camada com 2 cm de espessura. Para facilitar esta operação foram usadas duas talas de madeira para enformar a argamassa. Colocaram-se as amostras de azulejos tratadas com a face consolidada em contacto com a argamassa. As amostras não consolidadas foram colocadas de modo a que o tardoz ficasse em contacto com a argamassa. Pressionou-se um pouco as amostras. Estas foram coladas de modo a deixar algum espaço entre elas (Figura 3.17 c), de modo a que, posteriormente fosse possível o uso do dinamómetro. Os tijolos com as amostras coladas foram deixados a secar numa sala climatizada (RH = 50±5%; T = 23±2 °C) durante cerca de 3 meses.

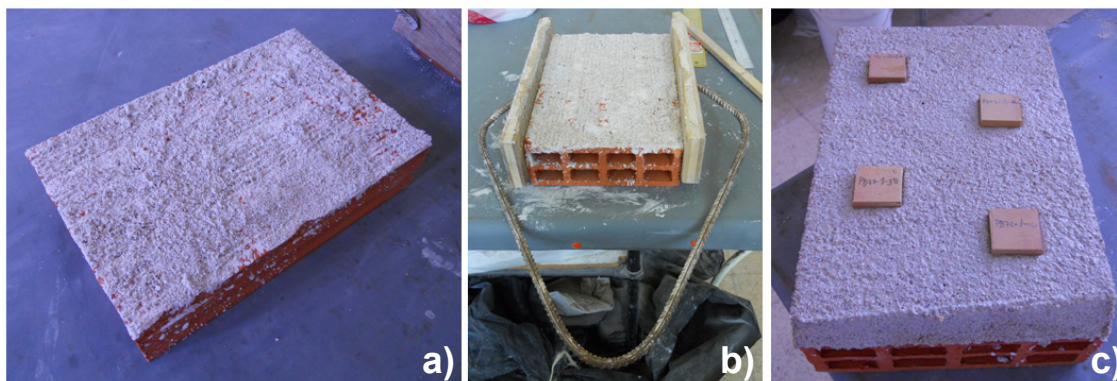


Figura 3.17. a) Tijolo após a aplicação do “salpico”; b) talas de madeira usadas para enformar a argamassa; c) amostras coladas após cerca de 3 meses na câmara climática.

Passado este período de tempo, colaram-se cilindros (pastilhas) de alumínio em cada amostra de azulejo. As pastilhas de alumínio com rosca e diâmetro de aproximadamente de 2.5 cm foram coladas com uma cola epóxida (UHU plus) no centro da amostra carregando bem, de modo, a não ficarem bolhas de ar entre amostra e pastilha (Figura 3.18 a). Depois da colagem, depositaram-se, de novo, os tijolos com as amostras, na sala climatizada, durante 48 h. Após este tempo, enroscou-se um parafuso de cabeça redonda no cilindro de alumínio colado à amostra, encaixando-o também no aparelho DYNAproceq Z6E e apertou-se com cuidado a roda maior (roda preta da Figura 3.18 b e c). Encaixou-se um dinamómetro PROCEQ no aparelho e registou-se o valor de força máxima para arrancar o azulejo colado ao tijolo. A partir das determinações da força de extração e da área da amostra, calculou-se a tensão de tração. As forças de arrancamento foram determinadas segundo a norma EN 1348:1997 [168].

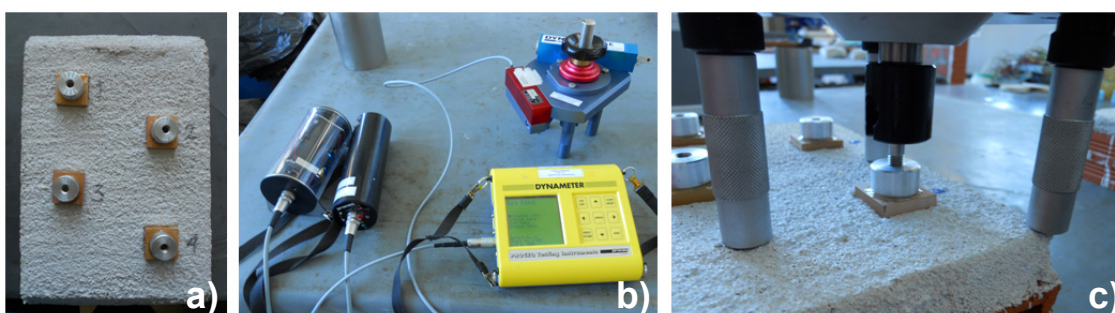


Figura 3.18. a) Pastilhas coladas nas amostras com rosca para o parafuso de cabeça redonda; b) dinamómetro usado; c) pormenor do parafuso que liga a amostra ao aparelho.

3.10. Medições de ultrassons

Para medir a velocidade ultrassons foi utilizado um dispositivo Ultrasonic Tester BP-7 (Steinkamp) com dois transdutores, como ilustrado na Figura 3.19. Os dois transdutores, transmissor e recetor, foram usados no modo de transmissão, mais no concretamente o

modo de transmissão direta. Neste caso os transdutores são colocados diretamente opostos um ao outro, em superfícies paralelas da amostra (Figura 3.19 b). O dispositivo gera um impulso elétrico com uma frequência de 50 kHz (frequência de ressonância), que é convertido pelo transdutor transmissor num sinal ultrassónico. O transdutor recetor deteta o sinal e converte-o num sinal elétrico. O tempo que o impulso demora a percorrer a distância entre os dois transdutores é medido pelo dispositivo e depende das características do material colocado entre os dois transdutores. O tempo de trânsito foi anotado, para cada amostra, com base na média das seis leituras independentes, em seis pontos diferentes da amostra. Determinou-se a velocidade de ultrassons entre os dois extremos da amostra e o módulo de Young através da equação 2.31 apresentada no capítulo 2. Admite-se que nestes materiais cerâmicos, que são do tipo aluminossilicatos, o coeficiente de Poisson é 0.15.

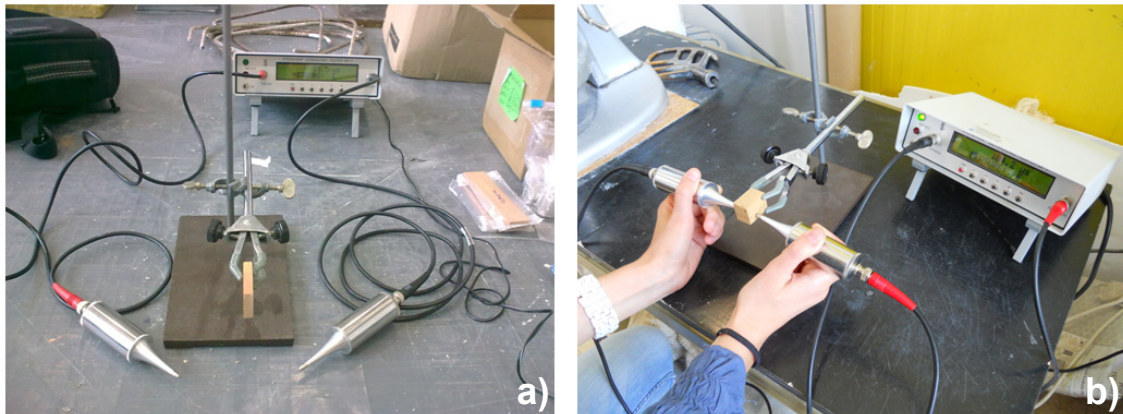


Figura 3.19. a) Equipamento de medição de ultrassons; b) aquisição de dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em termos de massa de consolidante absorvido, nos ensaios de absorção de água por capilaridade, ensaios de resistência à flexão, microscopia eletrônica de varrimento e análise de imagem associada à microscopia eletrônica de varrimento, ensaios de ultrassons, ensaios de arrancamento por tração e ensaios de permeabilidade ao vapor de água, após a impregnação das amostras nas amostras do grupo A e do grupo C. Apresentam-se igualmente os resultados da comparação de métodos de medição de porosidade (absorção de água por capilaridade, análise de imagem associada a microscopia eletrônica de varrimento, adsorção de azoto e picnometria de hélio) para os azulejos do grupo B.

4.1. Amostras do grupo C (Museu Nacional do Azulejo)

Com base nos resultados obtidos em trabalhos anteriores desenvolvido nos laboratórios onde se realizou o presente estudo [54, 61] concluiu-se que seria possível diminuir o número de impregnações vulgarmente efetuado nas intervenções com solução de consolidante Paraloid B-72 (10% em acetona) sem afetar significativamente o comportamento hídrico e mecânico do corpo cerâmico de azulejos. Sendo assim, efetuou-se o estudo das modificações introduzidas em azulejos antigos dos séc. 17, 18, 19 e 19-20 devidas ao tratamento com uma única impregnação com soluções de PB72 5% e 10% em acetona. As amostras foram designadas pelo produto de impregnação, concentração, seguido do século ao qual as amostras pertencem.

4.1.1. Massa de polímero absorvido no tratamento de consolidação

Na Tabela 4.1 apresentam-se os resultados da massa de consolidante absorvido para as amostras do grupo C impregnadas com PB72. Os resultados apresentados dizem respeito a uma única amostra para cada concentração de Paraloid B-72, tendo o tempo de tratamento sido 180 min.

Tabela 4.1. Massa de consolidante absorvido por unidade de massa da amostra (grupo C).

Amostras	Massa absorvida	
	$\frac{g_{\text{produto}}}{g_{\text{amostra}}}$	
	PB72 5%	PB72 10%
17	0.0186	0.0303
18	0.0123	0.0209
19	0.0083	0.0168
19-20	0.0084	0.0158

4. Resultados e discussão

Estes resultados são apresentados graficamente na Figura 4.1 sendo possível verificar que, como seria previsível há um aumento da quantidade de consolidante absorvido com o aumento da concentração da solução utilizada. Verifica-se também que esse aumento é sensivelmente proporcional ao aumento da concentração da solução.

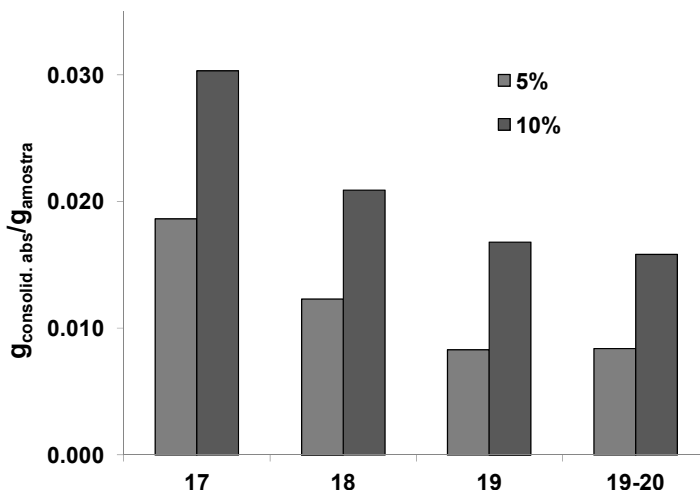


Figura 4.1. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito da variação da concentração da solução para impregnações durante 180 min com soluções 5% e 10% de PB72 em acetona, para amostras dos séculos indicados.

De notar também que, comparando a massa de consolidante retido entre as várias amostras, as amostras dos séc. 17 e 18 apresentam um valor de massa de consolidante retido superior. Isto pode ser devido ao facto de que o corpo cerâmico destas amostras apresentar, como se verá pelos resultados do parágrafo seguinte, uma porosidade superior à das restantes, o que facilita a penetração da solução no interior das amostras.

4.1.2. Ensaios de absorção de água por capilaridade

A partir dos resultados de absorção de água determinaram-se os parâmetros coeficiente de imbibição, C.I., coeficiente de absorção de água por capilaridade, A , e porosidade aberta, op , para os tratamentos de consolidação. Os resultados obtidos para os parâmetros de absorção de água op e C.I. foram calculados a partir das equações 2.16 e 2.17, respetivamente, apresentadas no Capítulo 2. Na Figura 4.2 exemplifica-se a determinação do valor de A , o qual corresponde ao declive da parte inicial da curva de absorção por capilaridade.

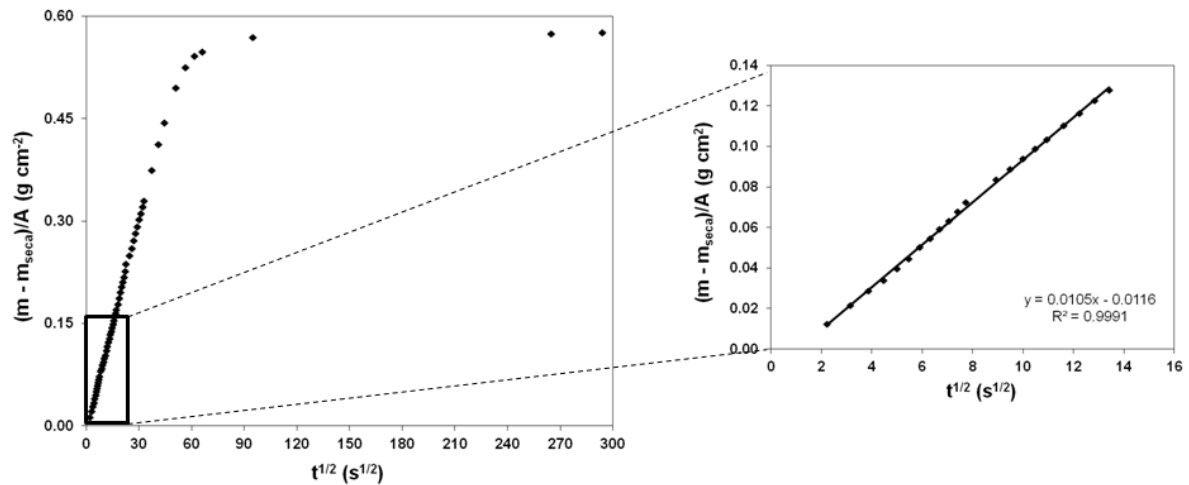


Figura 4.2. Exemplo de regressão linear para determinar o coeficiente de absorção de água para a amostra do séc. 16 não tratada (NT) do grupo C.

Na Figura 4.3 mostram-se as curvas de absorção de água para os tratamentos efetuados nas amostras do grupo C. Os resultados apresentados correspondem a uma única amostra.

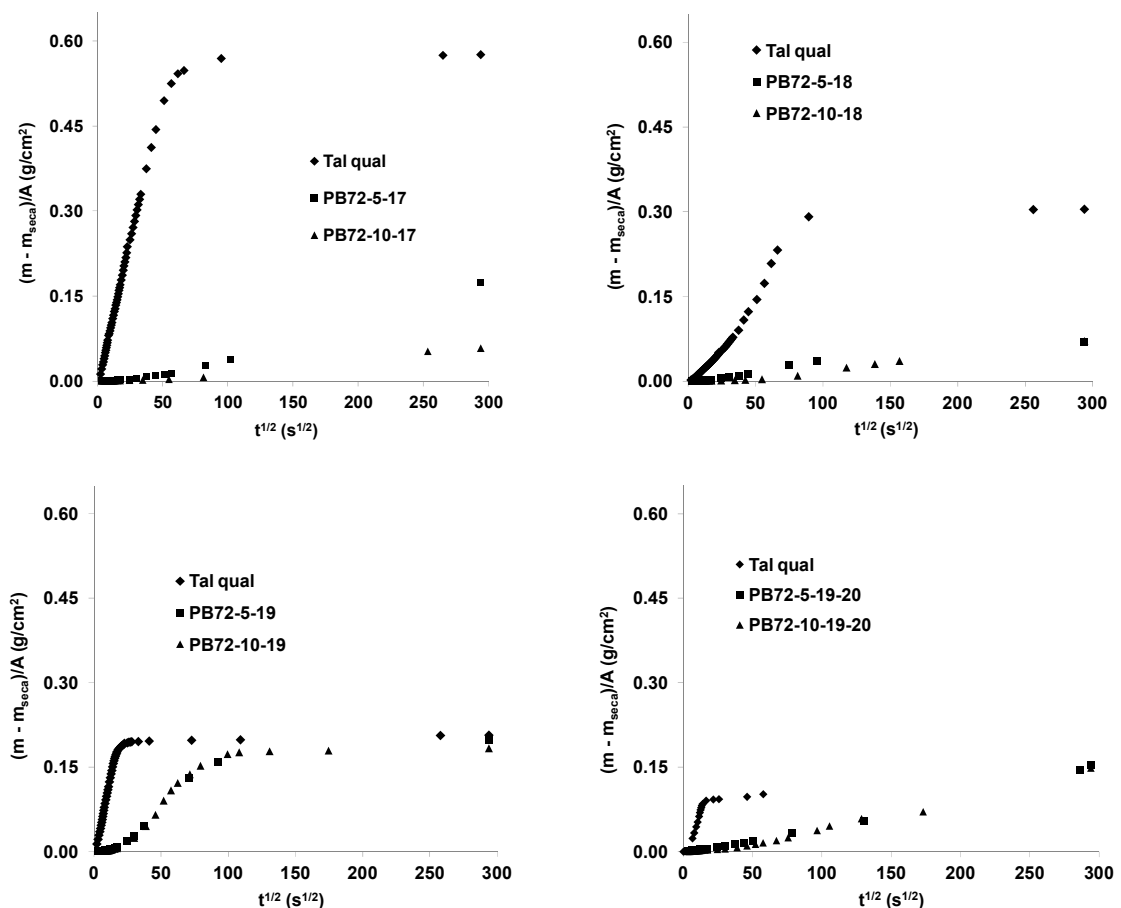


Figura 4.3. Quantidade de água absorvida por área imersa do corpo cerâmico como função da raiz quadrada do tempo para o caso de amostras não tratadas (NT) e tratadas com solução de Paraloid B-72 a 5% e 10% em acetona para as amostras do grupo C (impregnação durante 180 min).

4. Resultados e discussão

Pela análise da parte inicial das curvas constata-se que em qualquer caso, o tratamento de impregnação com PB72 originou um aumento do carácter hidrófobo do material, evidenciado pelo decréscimo do declive quando comparado com o declive da amostra não tratada.

No caso de C.I. e *op*, constata-se que para as amostras dos séc. 17 e 18 o tratamento de impregnação com soluções de 5% e 10% em PB72 introduzem uma modificação significativa nestes parâmetros. Relativamente às amostras dos séc. 19 e 19-20, verificou-se que o tratamento não introduziu, em qualquer caso, alterações significativas no comportamento do material, visto os resultados obtidos para os parâmetros de absorção de água serem bastante semelhantes aos obtidos para as amostras não tratadas. De facto, apesar das curvas apresentarem um declive menor a parte inicial, a tendência a tempos longos é a de aproximar-se dos valores das curvas das amostras não tratadas.

A Figura 4.4 apresenta a comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras do grupo C.

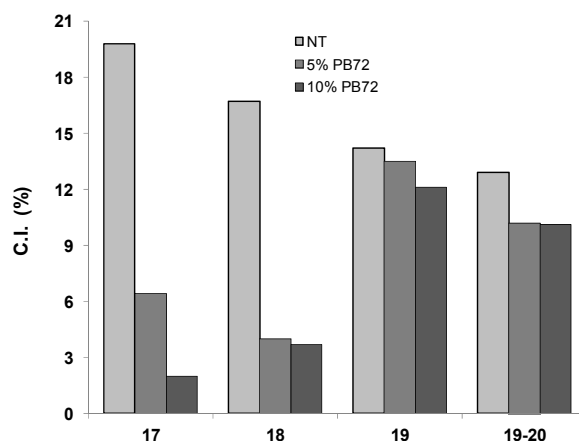


Figura 4.4. Comparação dos valores de C.I. obtidos com as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em PB72, para as amostras do grupo C dos séculos indicados (impregnação durante 180 min).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados para os vários parâmetros obtidos através dos ensaios de absorção de água para as amostras do grupo C.

Tabela 4.2. Resultados obtidos a partir dos ensaios de absorção de água efetuados nas amostras do grupo C, com e sem tratamento: C.I. – capacidade de imbibição; A – coeficiente de absorção; *op* – porosidade aberta.

Amostras	C.I. (%)	A (g cm ² s ^{1/2})	<i>op</i> (%)
NT-17	19.84	1.06 x 10 ⁻²	27.77
PB72-5-17	6.43	1.29 x 10 ⁻⁴	8.62
PB72-10-17	2.02	6.81 x 10 ⁻⁵	2.83

Tabela 4.2. (continuação) Resultados obtidos a partir dos ensaios de absorção de água efetuados nas amostras do grupo C, com e sem tratamento: C.I. – capacidade de imbibição; A – coeficiente de absorção; *op* – porosidade aberta.

Amostras	C.I. (%)	A ($\text{g cm}^2 \text{s}^{1/2}$)	<i>op</i> (%)
NT-18	16.67	$2,31 \times 10^{-3}$	25.23
PB72-5-18	4.00	1.12×10^{-4}	5.40
PB72-10-18	3.71	5.53×10^{-5}	5.74
NT-19	14.22	1.25×10^{-2}	25.26
PB72-5-19	13.49	5.43×10^{-4}	23.63
PB72-10-19	12.10	1.06×10^{-4}	22.42
NT-19-20*	12.91	4.01×10^{-3}	22.03
PB72-5-19-20	10.21	2.96×10^{-4}	18.59
PB72-10-19-20	10.09	2.34×10^{-4}	18.50

*retirado de [54]

A Figura 4.5 apresenta a comparação dos valores de C.I. para as amostras dos vários séculos estudados no presente trabalho (grupo C, sem imersão prévia em acetona e uma impregnação com solução 5% ou solução 10% em PB72) e os valores obtidos para as amostras dos mesmos séculos do grupo B (imersão prévia em acetona e dupla impregnação com solução 10% em PB72) [54]. Neste sentido, só são apresentados os resultados para as amostras dos séc. 17, 18 e 19-20 do trabalho desenvolvido anteriormente.

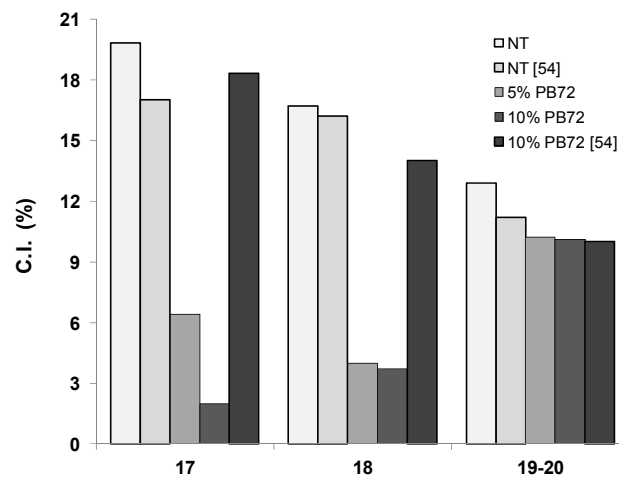


Figura 4.5. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) do grupo C e as amostras do grupo B [54] e as amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em PB72 para as amostras do grupo C e as amostras tratadas com 10% em PB72 (2 impregnações) do grupo B [54] para as amostras dos mesmos séculos.

No caso das amostras do séc. 19-20 não se verificou uma modificação tão significativa de comportamento entre as amostras não tratadas e as amostras tratadas, muito embora se trate de amostras de origem diferente. Embora nas amostras do séc. 17 do grupo B haja um

4. Resultados e discussão

aumento de C.I. com o tratamento, este não é o comportamento verificado nas restantes amostras. Mediante os resultados obtidos neste trabalho, poderá ser possível baixar a concentração da solução de impregnação para 5% em PB72.

4.1.3. Ensaio de resistência à flexão

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores de tensão de fratura obtidos para as amostras dos séc. 17, 18, 19 e 19-20 (grupo C) não tratadas e tratadas com soluções de 5% e 10% em PB72, para impregnações efetuadas durante 180 min, os quais são apresentados graficamente na Figura 4.6.

Tabela 4.3. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em Paraloid B-72, durante 180 min, do grupo C.

Amostra	σ_f (MPa)
17-TQ	7.92
17I-5	8.51
17-10	11.54
18-TQ	10.08
18-5	7.89
18-10	4.54
19-TQ	18.18
19-5	10.69
19-10	17.51
19-20-TQ	11.56
19-20-5	12.46
19-20-10	17.80

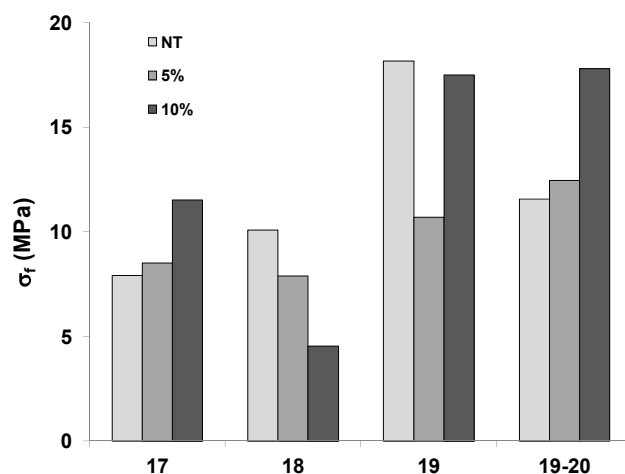


Figura 4.6. Comparação dos valores obtidos da tensão de fratura para amostras dos séc. 17, 18, 19 e 19-20 não tratadas (NT) e amostras tratadas com solução 5% e solução 10% em PB72 (impregnação durante 180 min, valores relativos a um único ensaio para cada condição).

De notar que as amostras dos séc. 17 e 19-20 verifica-se um aumento da tensão de fratura com o tratamento de impregnação com PB72. Relativamente às amostras dos séc. 18 e 19,

independentemente da concentração de PB72 usada não se observa qualquer melhoria nas propriedades mecânicas dos materiais verificando-se inclusivamente, um decréscimo da resistência mecânica. Convém referir que os resultados dizem respeito a uma só amostra e, como tal, podem não ser representativos. Pela análise da Figura 4.6 não é pois possível inferir sobre uma tendência relativamente ao aumento da tensão de fratura com o aumento da concentração da solução impregnante, neste conjunto de azulejos antigos.

Articulando estes resultados com os obtidos nos ensaios de absorção de água, verifica-se que as amostras dos séc. 17 e 19-20 seguem a tendência de quanto menor a porosidade maior a resistência à flexão das amostras, o que não se verifica no caso dos séc. 18 e 19. De facto, nas amostras do séc. 18 assiste-se à inversão da tendência, ou seja, apesar de se verificar a diminuição de porosidade, os valores de tensão de fratura diminuem.

Na Figura 4.7 apresenta-se a comparação dos valores de tensão de fratura obtidos com as amostras dos séc. 17 e 19-20 não tratadas e tratadas do grupo B apresentadas na ref. 54 e as amostras tratadas do grupo C (impregnações durante 180 min).

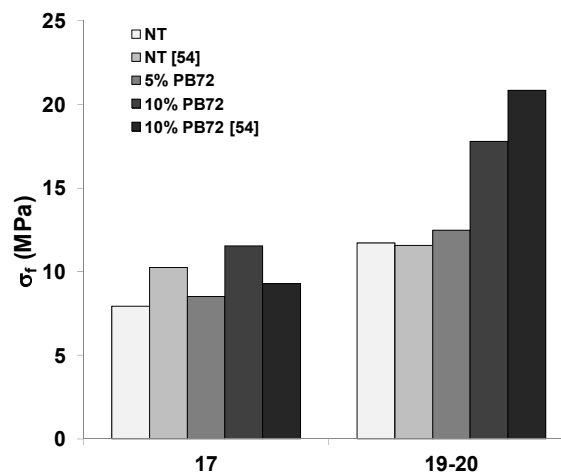


Figura 4.7. Comparação dos valores de tensão de fratura obtidos para as amostras não tratadas (NT) do grupo C e as amostras do grupo B [54] e as amostras tratadas com soluções de 5% e 10% em PB72 para as amostras do grupo C e as amostras tratadas com 10% em PB72 (2 impregnações) do grupo B [54] para as amostras dos séc. 17, 18 e 19-20 (impregnações durante 180 min).

No caso das amostras do séc. 17, os resultados obtidos para as amostras tratadas com dupla impregnação em solução de 10% em PB72 são iguais aos resultados obtidos para a amostra tratada com uma impregnação com solução de 5% em PB72. No caso das amostras do séc. 19-20, os resultados obtidos para o tratamento com dupla impregnação em solução de 10% em PB72 origina resultados semelhantes aos obtidos com o tratamento com uma impregnação com solução 10% em PB72.

4. Resultados e discussão

4.1.4. Ultrassons

A Tabela 4.4 apresenta os resultados do módulo de elasticidade determinado pelos ensaios de flexão e testes de ultrassons em azulejos do grupo C. Estudou-se o possível efeito da variação da concentração das soluções de Paraloid B-72, com concentrações de 5% e 10%, mantendo o tempo de tratamento de 180 min, nas propriedades mecânicas, mais concretamente no módulo de Young.

Tabela 4.4. Efeito da concentração de Paraloid B-72 no módulo de Young determinado por ensaios de flexão e ensaios de ultrassons, em azulejos antigos do grupo C fornecidos pelo Museu Nacional do Azulejo. O tempo de tratamento foi 180 min.

Amostra	Módulo de Young (flexão)			Módulo de Young (ultrassons)		
	(GPa)			(GPa)		
	NT	PB72-5	PB72-10	NT	PB72-5	PB72-10
17	10.07	9.44	11.15	10.49±0.68	10.18±0.21	10.42±0.58
18	8.50	8.05	12.63	7.15±0.54	6.33±0.08	14.35±0.26
19	7.26	5.19	7.59	6.26±0.11	4.52±0.21	7.46±0.22
19-20	-----*	6.01	6.87	7.21±0.23	8.47±0.67	6.49±0.37

* A amostra partiu com a aplicação de uma força muito pequena

O aumento da concentração da solução de PB72 de 5% para 10% originou um ligeiro aumento do $E_{ultrassons}$ e $E_{flexão}$, com exceção de $E_{ultrassons}$ para as amostras dos séc. 17 e séc. 19-20 em que se pode considerar que as propriedades mecânicas se mantêm.

Tendo em atenção os resultados obtidos com as amostras do grupo C, nos ensaios de absorção de água, de flexão e de ultrassons, poder-se-á considerar em aplicar uma redução da concentração de PB72, nomeadamente até 5%.

Após uma parte inicial do trabalho em que se estudaram azulejos antigos e se concluiu que seria possível diminuir a concentração do consolidante, passou-se a outra fase em que se estudaram outros produtos poliméricos. Como o objetivo era a aplicabilidade de vários produtos, optou-se por se fazer este estudo em azulejos produzidos atualmente na Fábrica de Sant'Anna.

4.2. Amostras do grupo A

Continuando o estudo em amostras de azulejos da Fábrica de Sant'Anna desenvolvido em trabalhos anteriores [61], ensaiaram-se consolidantes acrílicos, alcoxisilanos e derivados de GPTMS. Estudou-se ainda o efeito da variação de concentração em solução e do tempo de imersão foram estudados em maior profundidade para o polímero acrílico Paraloid B-72.

4.2.1. Massa de polímero absorvido no tratamento de consolidação

Na Tabela 4.5 apresentam-se as médias e os desvios padrão da massa de consolidante absorvido para as amostras do grupo A (Fábrica de Sant'Anna) impregnadas com todos os produtos ensaiados no decorrer do trabalho.

Tabela 4.5. Massa de consolidante absorvido por unidade de massa da amostra (grupo A).

Produto	Formulação	Tempo (min)	Massa absorvida $\frac{g_{\text{produto}}}{g_{\text{amostra}}}$
PB72	0.5% (m/v em acetona)	30	0.0012±0.0001
PB72	0.5% (m/v em acetona)	180	0.0014±0.0002
PB72	1% (m/v em acetona)	30	0.0017±0.0003
PB72	1% (m/v em acetona)	180	0.0020±0.0001
PB72	5% (m/v em acetona)	30	0.0086±0.0008
PB72	5% (m/v em acetona)	180	0.0093±0.0010
PB72	10% (m/v em acetona)	180	0.0186±0.0007
E2067	1% (m/v em acetona)	180	0.0022±0.0002
E2067	5% (m/v em acetona)	180	0.0100±0.0009
E2067	10% (m/v em acetona)	180	0.0188±0.0024
E4067	1% (m/v em acetona)	180	0.0023±0.0001
E4067	5% (m/v em acetona)	180	0.0088±0.0002
E4067	10% (m/v em acetona)	180	0.0174±0.0008
TGV	como recebido	180	0.0757±0.0075
TGVPB72	TGV + PB72 5% (50% v/v em ambas as soluções)	180	0.0458±0.0011
TGVPB72	TGV + PB72 10% (50% v/v em ambas as soluções)	180	0.0629±0.0083
SBS	1:5 (v/v em <i>white spirit</i>)	180	0.0149±0.0001
SBS	1:15 (v/v em <i>white spirit</i>)	180	0.0058±0.0001
GPTMS	hidrolisado	30	0.0096±0.0010
GPTMS	hidrolisado	180	0.0112±0.0015
GPTMS/DETA	híbrido	10	0.0092±0.0023
GPTMS/DETA	híbrido	30	0.0145±0.0009

Na Figura 4.8 apresentam-se os resultados relativos aos tratamentos com os produtos acrílicos, isto é, PB72, E2067, E4067, para o tempo de imersão de 180 min. As concentrações dos produtos ensaiadas foram 1, 5 e 10%.

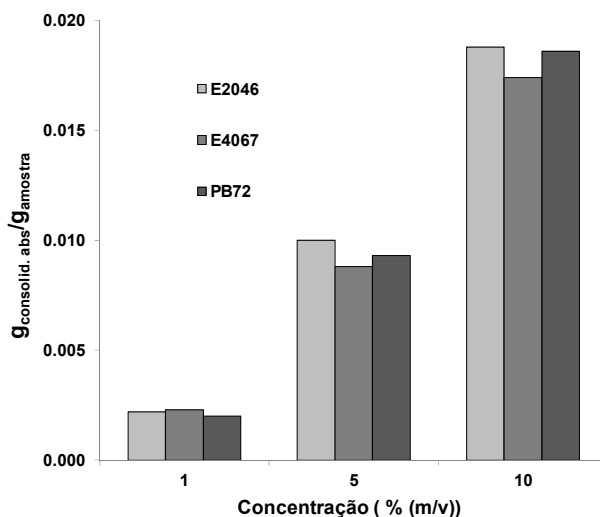


Figura 4.8. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito da variação da concentração de solução para tratamentos durante 180 min para os consolidantes acrílicos, PB72, E2067 e E4067.

Como se pode observar pelo gráfico da Figura 4.8, a massa de consolidante absorvido aumenta na mesma proporção do aumento da concentração do produto de tratamento na solução. Verifica-se também que, para as várias concentrações, a massa de consolidante absorvido é aproximadamente a mesma para os três consolidantes acrílicos, PB72, E2067 e E4067.

Com o objetivo de explorar tratamentos mais económicos e amigos do ambiente, iniciou-se o estudo da diminuição da concentração até 0.5%, e da diminuição do tempo de impregnação de 180 min para 30 min. Estes estudos foram efetuados após a realização de ensaios de absorção de água para as amostras impregnadas durante 180 min que demonstraram que se obtém uma proteção elevada do material relativamente à entrada de água, mesmo para a impregnação com solução 1% em PB72. A Figura 4.9 mostra a massa de consolidante retido após tratamentos com Paraloid B-72, em que se fez variar a concentração da solução (0.5, 1 e 5%) e o tempo de tratamento, que foi de 30 e de 180 min. Estes resultados demonstram que, para o caso da impregnação com Paraloid B-72, baixando a concentração da solução de impregnação até 0.5% continua a observa-se um aumento da massa de consolidante absorvido sensivelmente proporcional ao aumento da concentração do produto. No que se refere à influência do tempo de imersão, pode concluir-se que, para os tempos de imersão estudados, e na gama de concentrações ensaiadas, a massa de consolidante absorvido é semelhante para ambos os tempos, sendo mesmo igual no caso das amostras PB72-1. Assim sendo, pode concluir-se que para a gama de concentrações ensaiadas, a absorção de consolidante é independente do tempo de impregnação e que, ao fim de 30 min, já terá ocorrido a saturação do corpo cerâmico com o produto polimérico.

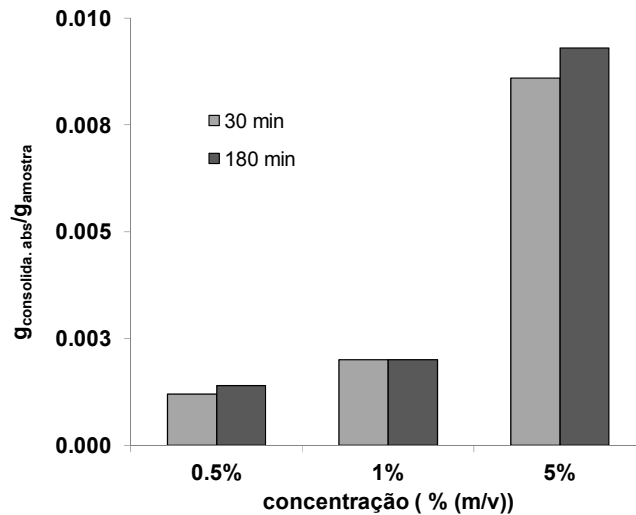


Figura 4.9. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito da variação da concentração da solução e do tempo de imersão com soluções de PB72.

Na Figura 4.10 apresentam-se os resultados obtidos para a impregnação dos azulejos do grupo A com os consolidantes do tipo alcoxissilanos (TGV, mistura de TGV e PB72 e SBS) em que o tempo de imersão foi 180 min.

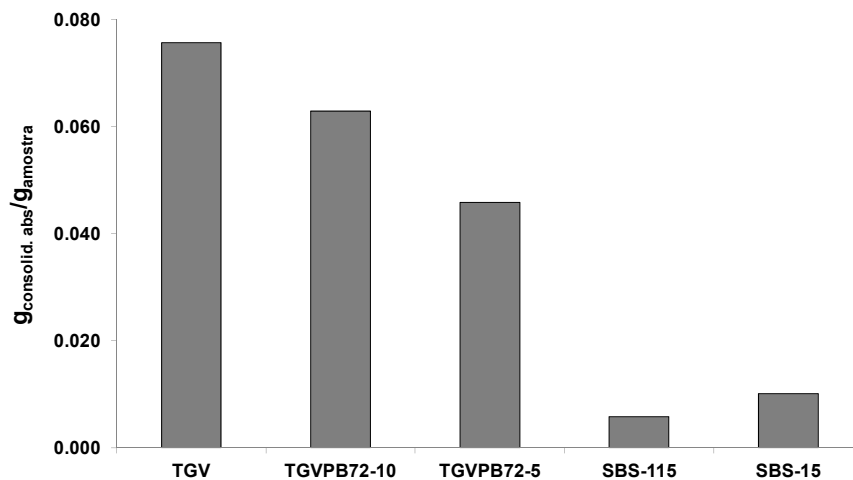


Figura 4.10. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: impregnação com consolidantes alcoxissilanos durante 180 min (TGV, mistura de TGV e PB72 e SBS).

No caso dos alcoxissilanos, verifica-se que o tratamento com Tegovakon V 100 é o que conduz a um maior valor da massa de polímero absorvido, sendo o valor de polímero retido cerca de uma ordem de grandeza superior aos valores obtidos com os polímeros acrílicos, para a tratamentos com a mesma duração. Com efeito, mesmo no caso da amostra PB72-10-180, a quantidade de polímero retido é 4 vezes menor que o valor obtido para as amostras tratadas com TGV.

Comparando os tratamentos de impregnação de TGV com os tratamentos em que se usaram misturas deste produto com PB72 nas concentrações de 5 e 10%, verifica-se que a

4. Resultados e discussão

quantidade de polímero retido é menor quando a solução de impregnação corresponde à mistura de TGV e PB72. O decréscimo mais acentuado para a mistura TGVPB72-5 é provavelmente devido ao menor número de moléculas de polímero acrílico presente em solução devido à diluição.

Relativamente às amostras impregnadas com soluções de Silres BS 290, o uso da solução mais concentrada levou a uma maior absorção de produto, como seria de esperar. No entanto, não se verifica uma proporcionalidade direta entre a concentração do produto e a quantidade de massa absorvida, como se observou no caso dos polímeros acrílicos.

Na Figura 4.11 estão representados os resultados da impregnação no caso da aplicação de GPTMS hidrolisado durante 30 e 180 min e do híbrido GPTMS/DETA aplicado durante 10 min e 30 min.

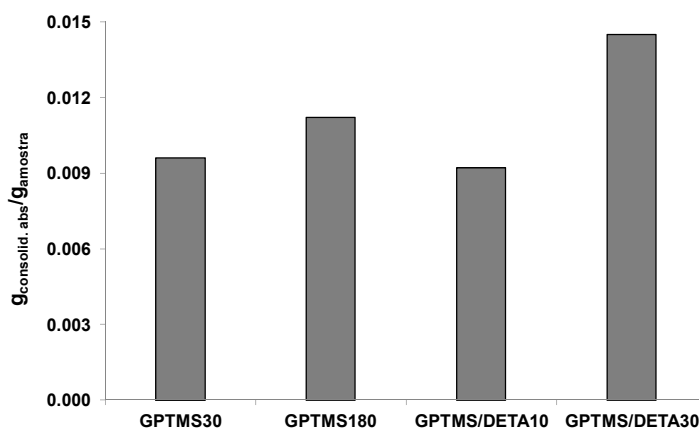


Figura 4.11. Massa de consolidante absorvido por grama de amostra: efeito do tempo de imersão para impregnações com soluções de polímeros derivados do GPTMS.

Ao fazer-se a impregnação das amostras de azulejo com GPTMS, verifica-se que ao aumentar o tempo de 30 min para 180 min, apesar da massa de produto absorvido aumentar, a diferença encontra-se dentro do erro experimental, ou seja, o aumento do tempo de imersão não parece influenciar a massa de polímero absorvido. Pelo contrário, ao usar-se o produto híbrido GPTMS/DETA, verifica-se um aumento do polímero retido com o prolongar de tratamento de impregnação de 10 min para 30 min. Por outro lado, constata-se que para o mesmo tempo de imersão (30 min) as amostras tratadas com o híbrido GPTMS/DETA exibem uma quantidade de produto retido bastante superior comparativamente às tratadas com GPTMS hidrolisado. O facto do híbrido GPTMS/DETA polimerizar mais rapidamente que o GPTMS, poderá dar origem a uma maior impregnação dos poros. Os resultados parecem indicar uma maior afinidade do híbrido para a superfície devido à presença do grupo NH_2 .

Comparando os resultados obtidos nos azulejos do grupo A (Fábrica de Sant'Anna) com os resultados do azulejo do séc. 18 do grupo C, verifica-se que as amostras do grupo C retêm

uma maior quantidade de PB72 (0.0123 g/g, solução 5% em PB72 e 0.0209 g/g, solução 10% em PB72) do que as amostras do grupo A (0.0093 g/g, solução 5% em PB72 e 0.0186 g/g, solução 10% em PB72). Isto poderá estar relacionado com o facto de as amostras atuais serem menos porosas que as amostras de azulejos antigos, como se verá posteriormente através dos ensaios de absorção de água.

4.2.2. Ensaios de absorção de água por capilaridade

Na Tabela 4.6 apresentam-se os valores médios e os desvios padrão dos valores obtidos para os parâmetros C.I., A e *op* para os consolidantes acrílicos.

Tabela 4.6. Resultados dos ensaios de absorção de água, C.I., A e *op* para os consolidantes acrílicos E2046, E4067 e PB72.

Produto	Formulação	Tempo (min)	C.I. (%)	A ($\text{gcm}^2\text{s}^{1/2}$)	<i>op</i> (%)
NT	-	-	15.66±1.74	$(1.01±0.77) \times 10^{-2}$	27.07±2.31
PB72	0.5% (m/v em acetona)	30	13.88±0.14	$(1.94±0.51) \times 10^{-3}$	24.54±0.50
PB72	0.5% (m/v em acetona)	180	13.82±1.56	$(8.08±0.38) \times 10^{-4}$	23.10±3.35
PB72	1% (m/v em acetona)	30	12.57±0.86	$(3.43±0.89) \times 10^{-4}$	22.20±1.17
PB72	1% (m/v em acetona)	180	1.70±0.78	$(5.81±2.42) \times 10^{-5}$	2.95±1.33
PB72	5% (m/v em acetona)	30	10.18±4.60	$(1.52±1.15) \times 10^{-4}$	17.40±7.54
PB72	5% (m/v em acetona)	180	0.20±0.01	$(4.00±0.64) \times 10^{-5}$	0.34±0.01
PB72*	10% (m/v em acetona)	180	0.4	3.00×10^{-5}	0.8
E2046	1% (m/v em acetona)	180	1.24±0.66	$(5.82±5.18) \times 10^{-5}$	2.10±1.12
E2046	5% (m/v em acetona)	180	0.18±0.05	$(4.84±1.60) \times 10^{-5}$	0.29±0.08
E2046	10% (m/v em acetona)	180	1.04±0.75	$(5.02±0.55) \times 10^{-5}$	1.86±1.34
E4067	1% (m/v em acetona)	180	9.61±4.93	$(2.12±0.82) \times 10^{-5}$	16.46±8.39
E4067	5% (m/v em acetona)	180	0.24±0.06	$(3.17±2.76) \times 10^{-5}$	1.62±2.07
E4067	10% (m/v em acetona)	180	3.75±1.69	$(4.98±0.54) \times 10^{-5}$	6.74±3.21

*valor retirado de [61]

Na Figura 4.12 apresentam-se os gráficos de absorção de água normalizada pela área do corpo cerâmico em função da raiz quadrada do tempo de impregnação para os tratamentos com os polímeros acrílicos PB72, E2046 e E4067 e concentrações de 1, 5 e 10%, durante 180 min. Os resultados correspondem a amostras representativas do comportamento médio relativamente à absorção de água. Nas figuras estão ainda representadas as curvas de absorção de água das amostras não tratadas.

4. Resultados e discussão

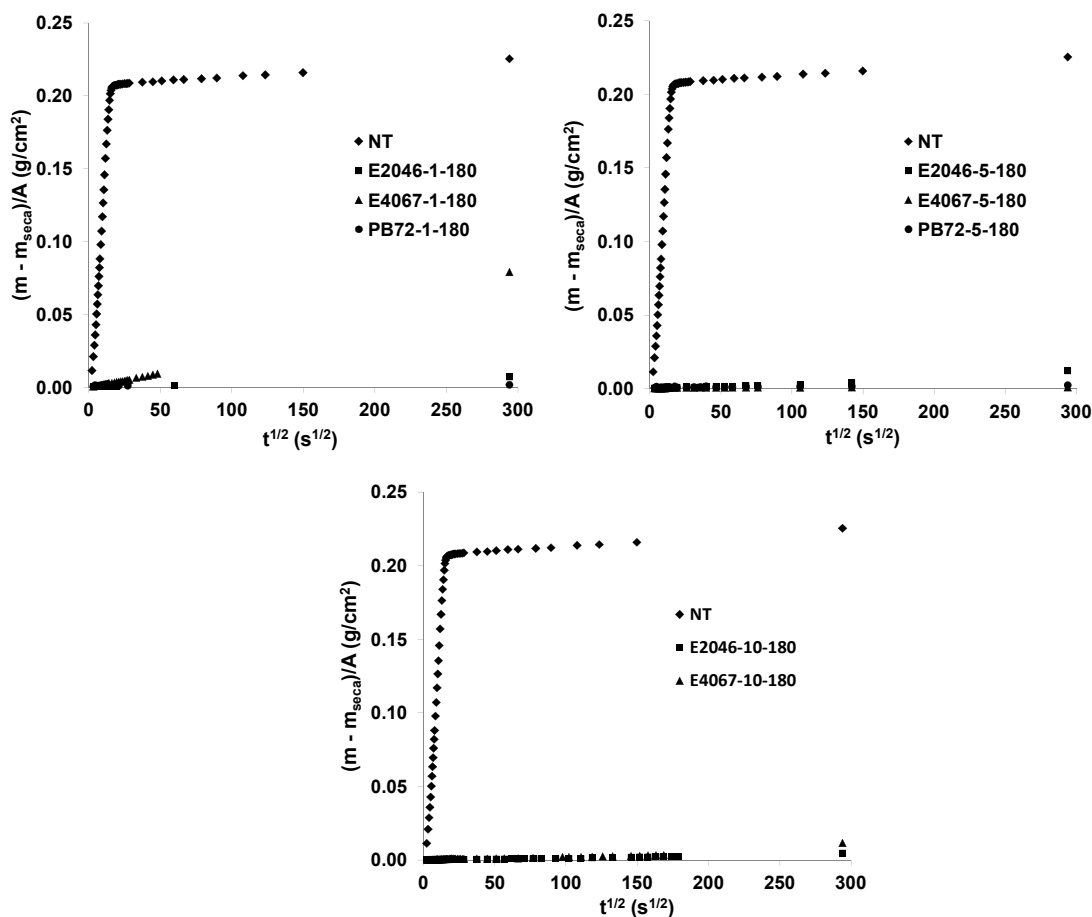


Figura 4.12. Curvas de absorção de água relativas às amostras não tratadas (NT) e às amostras tratadas com os produtos E2046, E4067 e PB72 com concentrações de 1, 5 e 10% e tempo de impregnação de 180 min. A amostra PB72-10-180 não está representada pois corresponde a trabalhos efetuados anteriormente [61].

Pela análise dos vários gráficos é possível verificar que os tratamentos efetuados resultam, na maioria dos casos, numa praticamente completa impermeabilização do corpo cerâmico dos azulejos. De facto, as curvas de absorção de água, para as concentrações estudadas, e para os três polímeros, encontram-se quase coincidentes com o eixo das abcissas. No entanto, verifica-se que o consolidante E4067, para a concentração de 1%, é o único caso em que não verifica um carácter totalmente hidrófobo da amostra tratada. Esta semelhança de comportamento das amostras tratadas com os vários consolidantes e para as várias concentrações, traduz-se em valores de A com a mesma ordem de grandeza e significativamente menores que o valor apresentado pela amostra não tratada.

A capacidade de imbibição dá uma ideia da porosidade do material. Sendo assim, a um material muito poroso corresponde uma capacidade de imbibição elevada. Será de esperar que quanto maior a quantidade de polímero retido, menor será o valor deste parâmetro devido à diminuição da porosidade em consequência da penetração do consolidante nos poros do material. No entanto, apesar de, para a mesma concentração, os polímeros

acrílicos terem quantidades de polímero retido semelhantes (ver Tabela 4.5), os valores dos parâmetros de absorção de água são diferentes entre eles. Pela análise da Figura 4.13, verifica-se que todos os consolidantes mostram a mesma tendência de diminuição do valor de C.I. quando a concentração aumenta de 1% para 5%, observando-se contudo um aumento do valor de C.I. quando a concentração aumenta de 5% para 10%. No entanto, quando se comparam os resultados das amostras impregnadas com solução de 1% em E2046, E4067 e PB72, conclui-se que o consolidante E4067 apresenta um valor de capacidade de imbibição drasticamente maior, significando que, neste caso, os poros do corpo cerâmico estão apenas parcialmente protegidos pelo consolidante, permitindo a entrada de uma maior massa de água durante o tempo do ensaio.

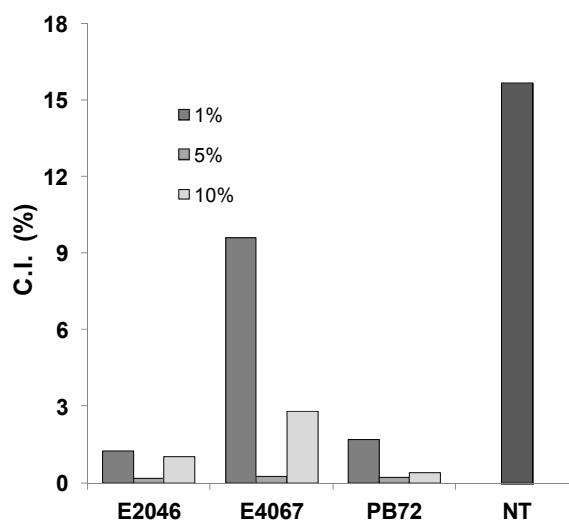


Figura 4.13. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com soluções de polímeros acrílicos, nas concentrações indicadas, durante 180 min. Valor de C.I. da amostra PB72-10-180 retirado de [61].

Efetivamente, não se consegue detetar uma relação direta entre o aumento da concentração da solução e a variação do parâmetro C.I. e, conseqüentemente, de *op*. A tendência de diminuição da capacidade de imbibição com o aumento da concentração da solução não foi verificada para nenhum dos consolidantes. Este facto poderá estar relacionado com a elevada viscosidade das soluções de concentração 10%, tornando difícil a penetração da solução no corpo cerâmico, quando se efetua a consolidação.

Os resultados apresentados anteriormente mostraram que mesmo os tratamentos efetuados com soluções de 1% originaram uma impermeabilização quase total das amostras, situação a evitar caso se tenha em vista a aplicação destes materiais como revestimento de edifícios. Como tal, avaliou-se a possibilidade de diminuir a concentração e o tempo de impregnação. Sendo assim, continuaram-se os estudos com o polímero Paraloid B-72, visto ser o polímero acrílico mais utilizado e estudou-se a diminuição da concentração para 0.5% e a diminuição

4. Resultados e discussão

do tempo de impregnação para 30 min. Na Figura 4.14 apresentam-se as curvas de absorção de água normalizada pela área do corpo cerâmico em função da raiz quadrada do tempo de imersão, para os tratamentos de imersão com PB72, concentrações de 0,5, 1 e 5%, durante 30 ou 180 min.

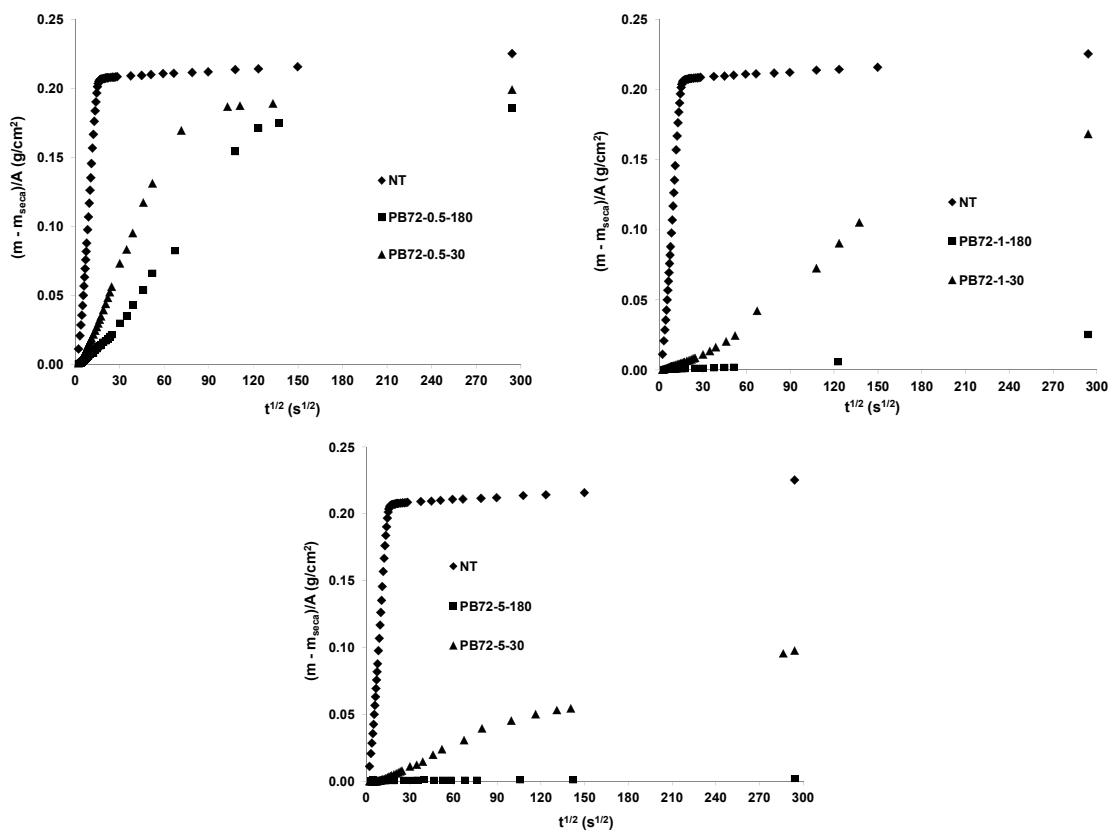


Figura 4.14. Curvas de absorção de água relativas às amostras não tratadas (NT) e às amostras tratadas com PB72, com concentrações de 0,5, 1 e 5% em acetona, em que o tempo de tratamento foi 30 min ou 180 min.

Pela análise dos gráficos da Figura 4.14 pode concluir-se que as amostras impregnadas com solução 0,5% em PB72, para ambos os tempos de imersão (30 min e 180 min) apresentam baixa proteção relativamente à penetração de água. A situação contrária observa-se para o caso das amostras impregnadas durante 180 min com solução 5% ou 1% em PB72. Nestes casos, a impregnação origina um comportamento bastante hidrófobo. A situação que é considerada um bom resultado e adequada para a proteção no que diz respeito à absorção de água é a apresentada pelas curvas da amostra PB72-1-30 e PB72-5-30. Nestes casos, observa-se na parte inicial da curva um declive muito menor que o apresentado pela curva correspondente à amostra não tratada, significando que a entrada de água é mais lenta. No que se refere aos valores de C.I. (Tabela 4.6) verifica-se um abaixamento de cerca de 20% (PB72-1-30) e de cerca de 35% (PB72-5-30) relativamente ao valor obtido para a amostra não tratada, ou seja, o tratamento não modificou extensivamente o comportamento do material relativamente à absorção de água.

Este facto é relevante visto que o tratamento não deve afetar a capacidade do material de “respirar”, ou seja, de permitir a absorção do vapor de água do interior para o exterior.

Na Figura 4.15 apresenta-se a comparação dos valores de C.I. para as várias concentrações estudadas de PB72 e para os dois tempos estudados. O aumento da concentração em PB72 da solução de 0.5% para 1% e para 5%, em acetona, quer para as amostras impregnadas durante 30 min quer para as amostras impregnadas durante 180 min, conduz a uma diminuição de C.I., op e A (Tabela 4.6). Considerando o tempo de tratamento de 180 min, a tendência muda no caso das amostras impregnadas com solução 10% em PB72. Neste caso, observa-se um ligeiro aumento de C.I. relativamente ao valor obtido para as amostras impregnadas com solução 5% em PB72, facto relacionado com a elevada viscosidade desta solução e consequente dificuldade de penetração no corpo cerâmico, como já referido. Note-se, no entanto, que os valores de C.I., A e op são da mesma ordem de grandeza e bastante baixos.

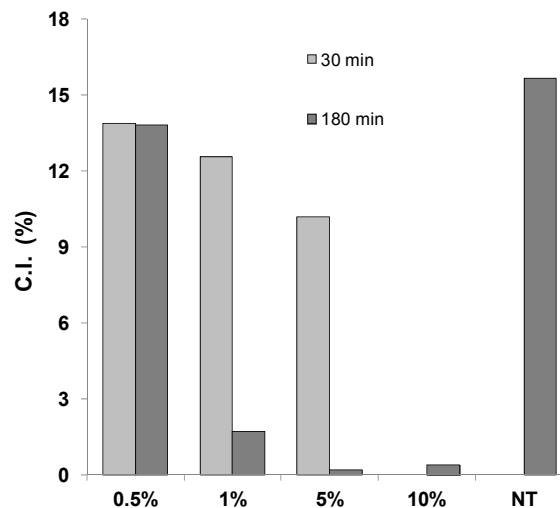


Figura 4.15. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com as soluções de concentrações 0.5, 1 e 5% em PB72. O valor de C.I. obtido com impregnação com solução 10% em PB72 foi obtido previamente [61].

Comparando os valores de C.I. (Figura 4.15) para a mesma concentração e tempos diferentes, podemos afirmar que, com exceção das amostras impregnadas com solução de 0.5%, os valores diminuem com o aumento do tempo de tratamento. O valor de A mantém-se idêntico exceto nas amostras impregnadas com solução 0.5% em PB72, ou seja, amostras PB72-0.5-30 e PB72-0.5-180, onde se observa apenas o decréscimo de uma ordem de grandeza relativamente à amostra não tratada.

Tendo em mente os resultados obtidos para a massa de consolidante retido, pode afirmar-se que de uma forma geral, quanto maior a massa de consolidante retido maior a proteção relativamente à absorção capilar de água. Esta tendência não se verifica no caso da

4. Resultados e discussão

amostra PB72-5-30 que, apesar da massa de consolidante retido ser semelhante à da amostra PB72-5-180, revela um comportamento menos hidrófobo que esta.

Trabalhos anteriores demonstraram que era possível diminuir o gasto económico e ambiental do tratamento usual das oficinas de restauro dos museus (dupla impregnação com solução 10% em PB72) diminuindo o número de impregnações de duas para uma única [61]. Tendo em consideração este facto e mediante os resultados apresentados, podemos concluir que pode diminuir-se o tempo de tratamento para 30 min e a concentração da solução de PB72 para 1% (m/v), não comprometendo a proteção relativamente à absorção capilar de água.

A Figura 4.16 apresenta a comparação dos valores de C.I. obtidos para os produtos alcoxissilanos estudados.

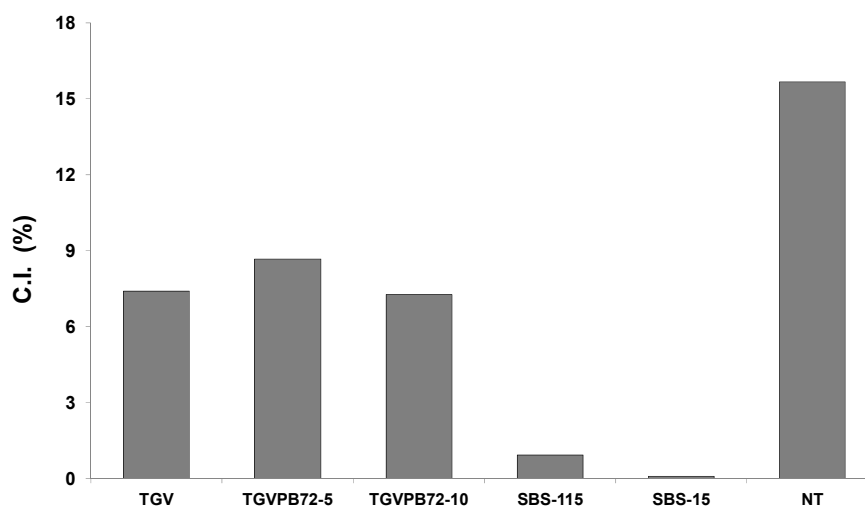


Figura 4.16. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com os polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).

No que diz respeito aos resultados obtidos para os tratamentos com Tegovakon V 100, como recebido ou em mistura com Paraloid B-72 (amostras TGV, TGVPB72-5 e TGVPB72-10), conclui-se que a mistura com a solução de Paraloid B-72 não introduziu modificações significativas no comportamento de absorção de água.

Relativamente ao tratamento com Silres BS 290, pode concluir-se que a diluição não causou modificação significativa no comportamento relativamente à absorção capilar de água, mostrando as amostras um comportamento significativamente hidrófobo, e consideravelmente afastado do comportamento considerado ideal.

Neste conjunto de amostras, apenas as obtidas por tratamento com TGV e com TGV misturado com soluções 5% e 10% em PB72, parecem aproximar-se do comportamento considerado adequado. A Tabela 4.7 apresenta os resultados dos parâmetros obtidos

através dos ensaios de absorção de água para as amostras impregnadas com produtos alcoxisilanos.

Tabela 4.7. Resultados dos ensaios de absorção de água, C.I., A e op , para as amostras tratadas com produtos alcoxisilanos.

Produto	Formulação	Tempo (min)	C.I. (%)	A ($\text{gcm}^2\text{s}^{1/2}$)	op (%)
NT	-	-	15.66 ± 1.74	$(1.01 \pm 0.77) \times 10^{-2}$	27.07 ± 2.31
TGV	como recebido	180	7.40 ± 1.82	$(9.64 \pm 5.84) \times 10^{-4}$	13.21 ± 3.77
TGV PB72	TGV + PB72 5% (50% v/v)	180	8.66 ± 1.37	$(9.24 \pm 4.21) \times 10^{-5}$	12.58 ± 3.71
TGV PB72	TGV + PB72 10% (50% v/v)	180	3.59 ± 1.13	$(7.27 \pm 1.20) \times 10^{-5}$	8.21 ± 4.40
SBS	1:5 (v/v em white spirit)	180	0.09 ± 0.01	$(4.33 \pm 1.06) \times 10^{-5}$	0.16 ± 0.01
SBS	1:15 (v/v em white spirit)	180	0.91 ± 0.01	$(5.79 \pm 0.31) \times 10^{-5}$	1.62 ± 0.11

A Figura 4.17 mostra os resultados da aplicação de polímeros obtidos por sol-gel em relação à quantidade de água absorvida normalizada pela área de corpo cerâmico em função da raiz quadrada do tempo de imersão para as três amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e para os dois tempos de imersão. A curva de absorção de água para as amostras não tratadas também se encontra representada.

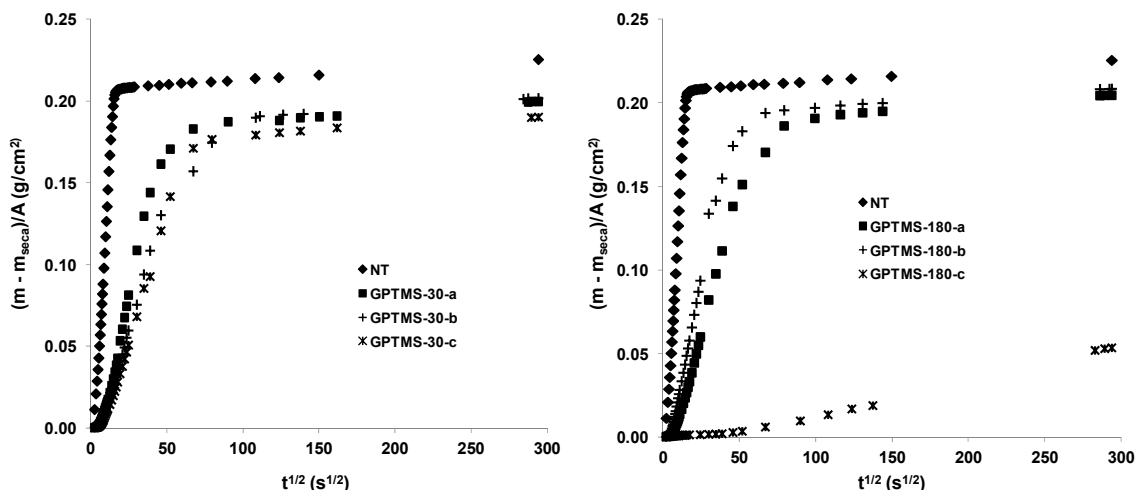


Figura 4.17. Curvas de absorção de água para amostras não tratadas (NT) e para as amostras tratadas com GPTMS hidrolisado para os tempos de tratamento 30 min e 180 min. Designam-se por a, b e c amostras diferentes mas que sofreram o mesmo tratamento.

Estes resultados permitem verificar que o comportamento das amostras tratadas com GPTMS hidrolisado não difere muito do comportamento das não tratadas. A amostra GPTMS-180-c foi desprezada para o cálculo da média dos parâmetros de absorção de água

4. Resultados e discussão

apresentados na Tabela 4.8 por se afastar completamente das restantes amostras. De notar que o valor de A para as amostras tratadas com GPTMS hidrolisado, e no caso dos dois tempos de tratamento, só difere uma ordem de grandeza quando comparados com o valor obtido para as amostras não tratadas.

A Figura 4.18 apresenta os resultados para a consolidação com o produto híbrido GPTMS/DETA e para as amostras não tratadas.

Contrariamente ao GPTMS hidrolisado, a consolidação com híbrido GPTMS/DETA durante 10 ou 30 min conduz a valores menores de coeficiente de imbibição, coeficiente de absorção de água e porosidade aberta. No caso do valor de A , o tratamento com o híbrido GPTMS/DETA baixa o valor em duas ordens de grandeza comparativamente com o valor determinado para as amostras não tratadas.

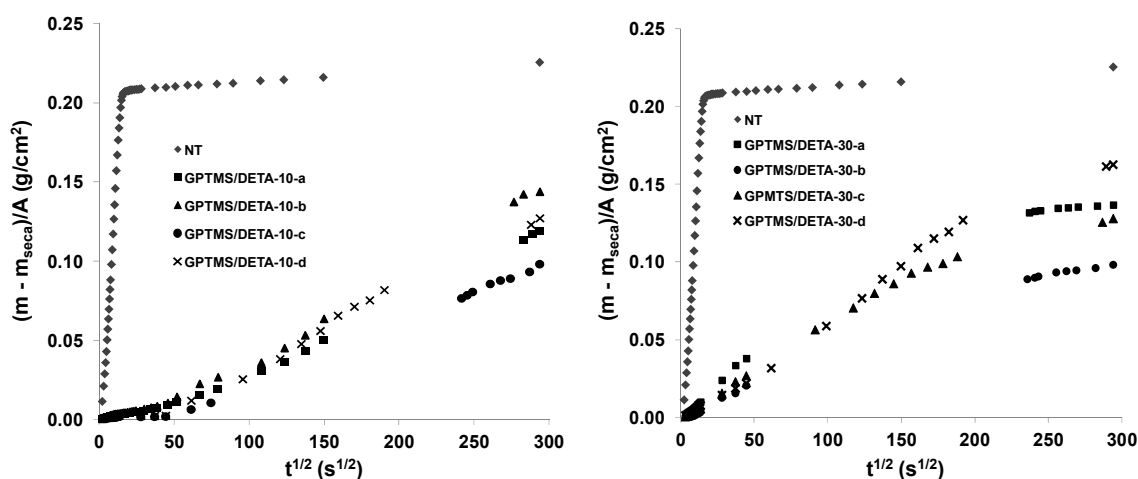


Figura 4.18. Curvas de absorção de água para amostras não tratadas (NT) e tratadas com híbrido GPTMS/DETA para os tempos de tratamento 10 min e 30 min. As designações a, b, c e d referem-se a amostras diferentes.

As amostras tratadas com GPTMS e GPTMS/DETA originaram comportamentos razoavelmente distintos, entre amostras impregnadas durante o mesmo tempo. No caso das amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e para qualquer tempo de impregnação, o tratamento não originou melhoria dos parâmetros de absorção de água quando se comparadas com as amostras não tratadas. No caso das amostras tratadas com híbrido GPTMS/DETA e para ambos os tempos de impregnação, a velocidade inicial de absorção de água é semelhante em todas as amostras, estando a diferença no máximo de água absorvida. Acredita-se que esta diferença esteja relacionada com a heterogeneidade das amostras cerâmicas, que está inerente ao processo de fabrico. Não parece existir um efeito do tempo de imersão no comportamento de absorção de água.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores dos parâmetros calculados a partir dos ensaios de absorção de água.

Tabela 4.8. Resultados dos ensaios de absorção de água, C.I., A e op para amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA.

Produto	Formulação	Tempo (min)	C.I. (%)	A ($\text{gcm}^2\text{s}^{-1/2}$)	op (%)
NT			15.66±1.74	$(1.01\pm0.77)\times 10^{-2}$	27.07±2.31
GPTMS	hidrolisado	30	13.83±0.62	$(2.66\pm0.50)\times 10^{-3}$	24.63±1.17
GPTMS	hidrolisado	180	14.32±0.28	$(3.60\pm1.48)\times 10^{-3}$	23.28±0.02
GPTMS/DETA	híbrido	10	7.62±1.70	$(2.08\pm0.98)\times 10^{-3}$	13.48±2.94
GPTMS/DETA	híbrido	30	9.47±1.62	$(6.59\pm1.68)\times 10^{-4}$	16.48±2.90

Comparando os resultados obtidos para as amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e com o híbrido GPTMS/DETA com os resultados considerados adequados obtidos para outros polímeros (Figura 4.19) verifica-se que os resultados do tratamento com o híbrido GPTMS/DETA, com ambos os tempos de impregnação, são bastante promissores.

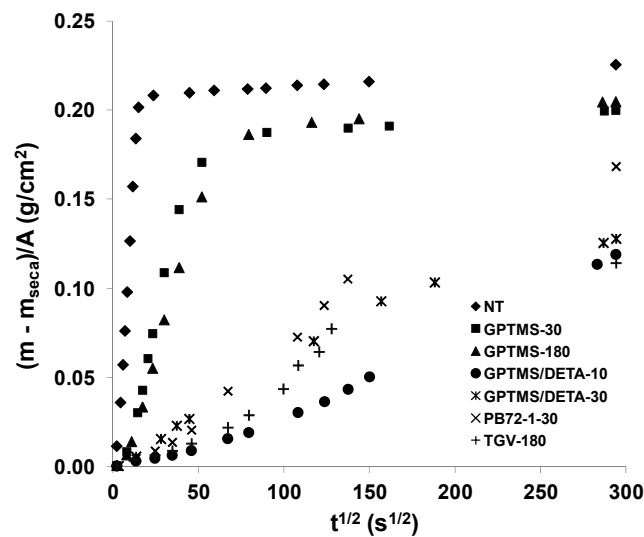


Figura 4.19. Comparação das curvas de absorção de água entre amostras não tratadas (NT), tratadas com GPTMS hidrolisado, híbrido GPTMS/DETA e outros tratamentos considerados adequados. As curvas apresentadas são representativas do comportamento médio.

A Figura 4.20 apresenta a comparação dos valores de C.I. para os tratamentos indicados na legenda. Os valores de C.I. obtidos com o híbrido GPTMS/DETA são inferiores aos obtidos com GPTMS hidrolisado, mas ambos aproximam-se dos valores obtidos para PB72-1-30.

4. Resultados e discussão

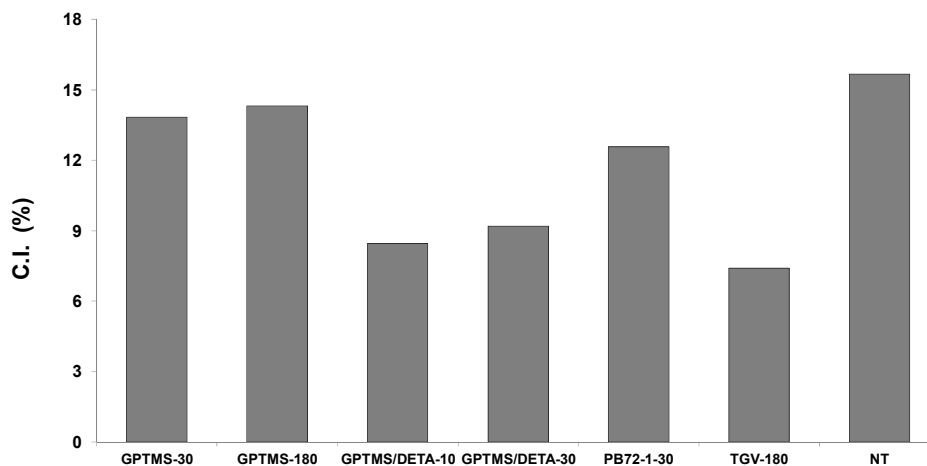


Figura 4.20. Comparação dos valores de C.I. obtidos para as amostras não tratadas (NT) e as amostras tratadas com GPTMS hidrolisado, híbrido GPTMS/DETA e outros tratamentos considerados adequados para os consolidantes acrílicos e para os alcoxisilanos.

Resumindo, os resultados obtidos para os tratamentos efetuados nas amostras do grupo A, permitem verificar que de um modo geral o tratamento de impregnação aumenta a proteção dos azulejos em relação à água, facto confirmado através do um aumento do carácter hidrófobo do corpo cerâmico. Os tratamentos de impregnação conduzem a um bloqueio dos poros e a alterações da natureza química da superfície. A diminuição do declive da curva de absorção de água, ou seja uma diminuição do valor de A , é o resultado do aumento do carácter hidrófobo da amostra.

Os requisitos para um bom tratamento de proteção do corpo cerâmico de um azulejo são vários. De forma a permitir que o azulejo tenha algum contacto com o ar, o tratamento não deve cobrir totalmente os poros ou modificar drasticamente a química de superfície das amostras. Isto significa que o tratamento deverá permitir uma entrada lenta de água e um máximo de água absorvido um pouco menor que o da amostra não tratada. De acordo com a literatura, nos azulejos cerâmicos [192], a quantidade de água absorvida deverá estar entre 12.4 a 20.3%, pelo que o valor de C.I. deve ser da mesma ordem de grandeza, bem como a porosidade deve ser da ordem de 11%. Analisando apenas o comportamento das amostras em relação à absorção de água, podem considerar-se como adequados, ou seja, os que melhor cumprem estes requisitos, os tratamentos PB72-1-30, PB72-5-30, E4067-1-180, TGV-180, TGVPB72-5-180, TGVPB72-10-180, GPTMS/DETA-10 e GPTMS/DETA-30.

4.2.2.1. Efeito do envelhecimento (ensaios de absorção de água após 1 ano do tratamento de consolidação)

Na Tabela 4.9, indicam-se os valores dos parâmetros C.I., A e op tendo estes valores sido obtidos após o tratamento de consolidação (i) e um ano depois (f), para amostras seleccionadas do grupo A.

Tabela 4.9. Resultados obtidos para os parâmetros de absorção de água nos ensaios após o tratamento de consolidação e após um ano do tratamento de consolidação.

Amostra	C.I. _i (%)	C.I. _f (%)	A _i (gcm ² s ^{1/2})	A _f (gcm ² s ^{1/2})	op _i (%)	op _f (%)
E2046-10-180	0.4	0.3	5.09 x 10 ⁻⁵	1.38 x 10 ⁻⁵	0.6	0.5
E4067-10-180	0.9	0.7	4.29 x 10 ⁻⁵	3.32 x 10 ⁻⁵	16.1	1.2
PB72-10-180	0.4	0.1	3.00 x 10 ⁻⁵	2.34 x 10 ⁻⁵	0.8	0.2
E2046-5-180	1.6	13.3	3.25 x 10 ⁻⁵	4.66 x 10 ⁻⁵	1.6	13.4
E4067-5-180	0.2	0.1	2.37 x 10 ⁻⁵	3.16 x 10 ⁻⁵	0.3	0.1
PB72-5-180	0.2	0.1	4.16 x 10 ⁻⁵	275 x 10 ⁻⁵	0.3	0.2
E2046-1-180	0.5	0.7	2.77 x 10 ⁻⁵	4.47 x 10 ⁻⁵	0.9	1.1
E4067-1-180	5.9	8.5	1.93 x 10 ⁻⁴	1.06 x 10 ⁻⁴	10.2	14.4
PB72-1-180	2.4	1.0	7.10 x 10 ⁻⁵	2.51 x 10 ⁻⁵	4.1	1.6

Na maioria dos casos, os parâmetros determinados nos ensaios de absorção de água mantêm a mesma ordem de grandeza. Foram detetadas alterações apenas na porosidade aberta das amostras E4067-10-180 e E2046-5-180. Nesta última amostra, o parâmetro, C.I., aumentou consideravelmente um ano após o tratamento.

A manutenção dos resultados um ano após o tratamento é um contributo importante na seleção de um tratamento ideal.

Comparando os resultados obtidos nos parâmetros de absorção capilar de água para os ensaios do grupo A e os resultados obtidos para o grupo C e visto que os resultados obtidos para ambas amostras não tratadas e amostras tratadas originarem resultados análogos, pode concluir-se que as amostras de azulejos da Fábrica de Sant'Anna podem ser utilizadas no estudo de consolidação de azulejos antigos.

4.2.3. Ensaio de resistência à flexão

A Figura 4.21 ilustra um exemplo da diferença de comportamento das curvas de tensão-extensão das amostras não tratadas e das amostras tratadas com PB72-5-30. O aumento do declive das curvas de tensão-extensão para a amostra PB72-5-180 mostra o aumento da rigidez do material relativamente às amostras não tratadas.

4. Resultados e discussão

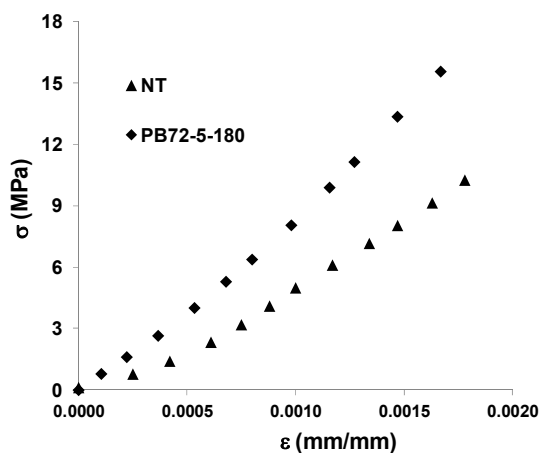


Figura 4.21. Curvas de tensão-extensão para as amostras não tratadas (NT) e a amostra PB72-5-180.

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores tensões de fratura, σ_f , das amostras do grupo A obtidos para os todos tratamentos efetuados com os consolidantes acrílicos, isto é, apresentam-se os valores máximos das curvas tensão-extensão, determinados a partir dos ensaios de flexão.

Tabela 4.10. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros acrílicos nas concentrações indicadas, nos tempos de impregnação indicados.

Produto	Formulação	Tempo (min)	σ_f (MPa)
NT	-	-	12.49±1.96
PB72	0.5% (m/v em acetona)	30	13.93±2.04
PB72	0.5% (m/v em acetona)	180	18.09±3.47
PB72	1% (m/v em acetona)	30	20.63±5.53
PB72	1% (m/v em acetona)	180	18.04±2.16
PB72	5% (m/v em acetona)	30	19.81±4.12
PB72	5% (m/v em acetona)	180	19.33±4.19
PB72	10% (m/v em acetona)	180	25.53±3.23
E2046	1% (m/v em acetona)	180	18.2 ±1.36
E2046	5% (m/v em acetona)	180	23.41±5.10
E2046	10% (m/v em acetona)	180	20.27±4.03
E4067	1% (m/v em acetona)	180	14.36±5.31
E4067	5% (m/v em acetona)	180	19.48±1.46
E4067	10% (m/v em acetona)	180	18.95±7.55

Na Figura 4.22 comparam-se os valores de tensão de fratura para as amostras não tratadas e para as amostras tratadas com os polímeros acrílicos, E2046, E4067 e PB72, nas concentrações 1, 5 e 10%.

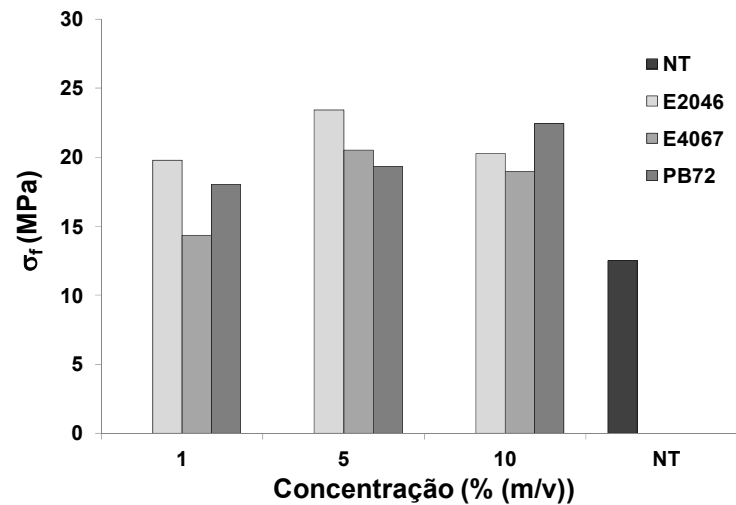


Figura 4.22. Comparação dos valores da tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com os consolidantes acrílicos nas concentrações indicadas (impregnação durante 180 min).

Os resultados obtidos demonstram que o tratamento de impregnação com os polímeros acrílicos ensaiados levou, em qualquer caso, a um aumento da resistência mecânica do material, obtendo-se valores até 100% mais elevados de tensão de fratura em comparação com os obtidos para as amostras não tratadas. Não se observa contudo que o aumento da concentração de 1 até 10%, dos polímeros acrílicos, Paraloid B-72, Elvacite 2046 e Elvacite 4067, se traduza numa tendência definida de alteração da tensão de fratura. Com efeito, enquanto que um aumento de concentração de 1 para 5% produz um aumento da tensão de fratura, o mesmo não se verifica quando se aumenta a concentração para 10%. Este facto poderá ser uma confirmação da hipótese avançada anteriormente sobre a dificuldade do polímero penetrar na amostra devido à elevada viscosidade das soluções de concentração 10%, o que pode interferir com a eficiência da consolidação do material.

Os resultados mostram que, tal como no caso da absorção de água, é possível diminuir significativamente a concentração de solução de Paraloid B-72 sem que as propriedades mecânicas dos azulejos sejam alteradas.

A Figura 4.23 apresenta os resultados para os valores obtidos nos ensaios de flexão para as amostras tratadas com soluções de diferentes concentrações em PB72 e impregnadas durante 30 min e 180 min.

4. Resultados e discussão

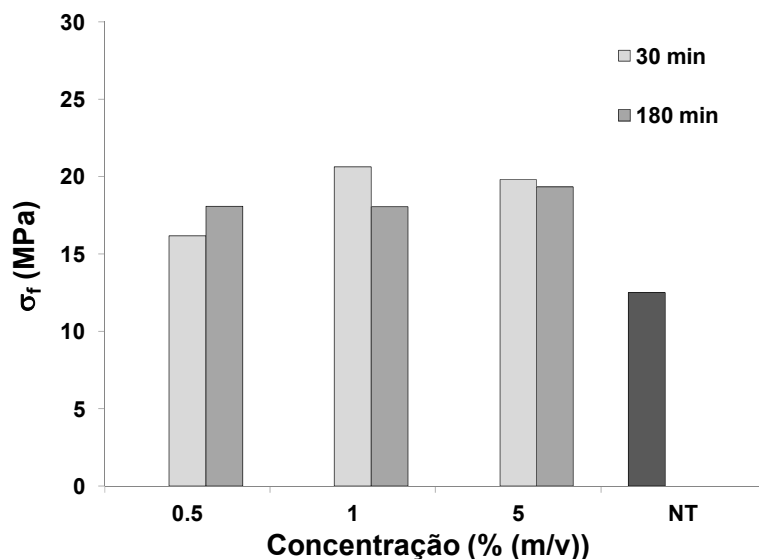


Figura 4.23. Comparação dos valores da tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com diferentes concentrações e diferentes tempos de impregnação com Paraloid B-72.

Os resultados experimentais reproduzidos na Figura 4.22 permitem concluir que mesmo diminuindo a concentração de Paraloid B-72 até 0.5% (m/v) continua a promover-se um aumento da tensão de fratura. Conclui-se também que, nesta gama de concentrações, de uma forma geral, o aumento de concentração origina um ligeiro aumento da tensão de fratura. Verifica-se também que não existem diferenças significativas nos valores de tensão de fratura, quando se faz variar o tempo de impregnação, mantendo a concentração da solução de PB72.

Na Tabela 4.11 apresentam-se os resultados obtidos para a tensão máxima de fratura para as amostras não tratadas e amostras tratadas com polímeros alcoxissilanos. A Figura 4.24 apresenta a comparação destes resultados.

Tabela 4.11. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).

Produto	Formulação	Tempo (min)	σ_f (MPa)
NT	-	-	12.49±1.96
TGV	como recebido	180	19.00±2.41
TGVPB72	TGV + PB72 5% (50% v/v em ambas as soluções)	180	24.32±3.16
TGVPB72	TGV + PB72 10% (50% v/v em ambas as soluções)	180	19.63±1.51

Tabela 4.11. (continuação) Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).

Produto	Formulação	Tempo (min)	σ_f (MPa)
SBS	1:5 (v/v em white spirit)	180	12.48±0.83
SBS	1:15 (v/v em white spirit)	180	15.93±0.95

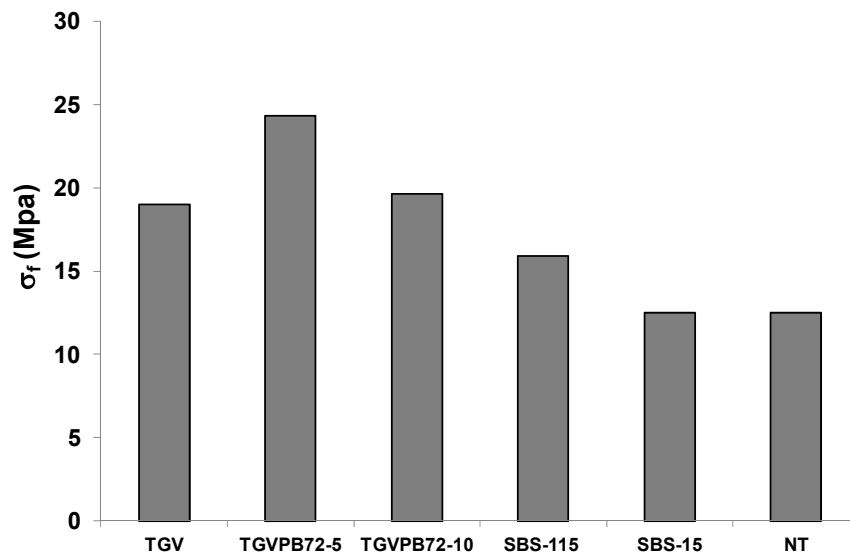


Figura 4.24. Comparação dos valores obtidos para a tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros alcoxissilanos (impregnação durante 180 min).

Neste conjunto de amostras observa-se que a tensão de fratura aumenta no caso das amostras TGV, TGVPB72-5 e TGVPB72-10. Em relação às amostras SBS-15 e SBS-115, o valor da tensão de fratura mantém-se muito semelhante ao valor obtido para as amostras não tratadas.

Quando se compara os resultados obtidos para as amostras tratadas com Tegovakon V 100 e as amostras tratadas com mistura deste consolidante e o Paraloid B-72, verifica-se que existe aumento significativo da tensão de fratura para o caso da amostra TGVPB72-5 relativamente à amostra TGV. Quanto à amostra TGVPB72-10, o valor de tensão de fratura é bastante semelhante ao obtido para a amostra tratada apenas com Tegovakon V 100.

Na Tabela 4.12 apresentam-se os resultados obtidos para a tensão máxima de fratura para as amostras não tratadas e amostras tratadas com derivados de GPTMS. A Figura 4.25 apresenta a comparação dos resultados das tensões de fratura das amostras não tratadas e os resultados obtidos para as amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e com o produto híbrido GPTMS/DETA.

4. Resultados e discussão

Tabela 4.12. Tensões de fratura obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA, nos tempos de impregnação indicados.

Produto	Formulação	Tempo (min)	σ_f (MPa)
NT	-	-	12.49±1.96
GPTMS	hidrolisado	30	19.08±2.56
GPTMS	hidrolisado	180	18.12±1.44
GPTMS/DETA	híbrido	10	16.69±0.26
GPTMS/DETA	híbrido	30	18.81±1.85

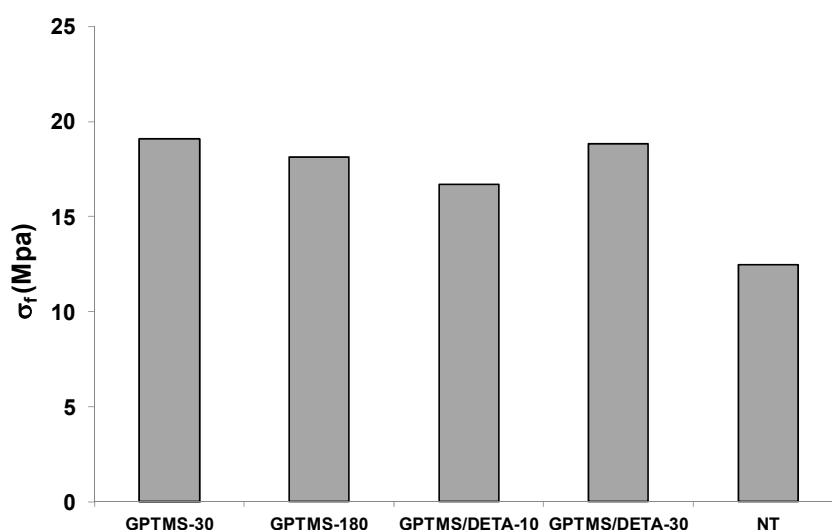


Figura 4.25. Comparação dos valores obtidos para a tensão de fratura para amostras não tratadas (NT) e amostras tratadas com polímeros derivados do GPTMS.

As amostras tratadas com GPTMS e com GPTMS/DETA mostram um aumento da tensão de fratura em comparação às amostras não tratadas. Tendo em conta os desvios padrão, os valores de tensão máxima obtidos para as amostras tratadas com os produtos protetores GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA encontram-se na mesma gama de valores. Este resultado foi de certa forma inesperado pois os valores de porosidade aberta obtidos através dos ensaios de absorção de água são superiores no caso das amostras tratadas com GPTMS hidrolisado. Este facto poderá implicar que o aumento da tensão de fratura estará relacionado com as novas ligações químicas formadas entre o material e o polímero e não tanto com a diminuição da porosidade.

Na Figura 4.26 apresentam-se curvas tensão-extensão, obtidas nos ensaios de flexão para amostras não tratadas e tratadas com GPTMS e com GPTMS/DETA, nos vários tempos de impregnação estudados, bem como para a amostra PB72-1-30, amostra correspondente ao comportamento considerado adequado (relativamente à absorção de água).

Pela análise do gráfico da Figura 4.26, observa-se uma modificação evidente no comportamento mecânico entre amostras tratadas e não tratadas. As curvas obtidas após o tratamento com os produtos derivados do GPTMS mostram um aumento na tensão máxima de flexão e no declive comparativamente à amostra não tratada, que está relacionado com o aumento da rigidez do material. As amostras tratadas, com GPTMS e com GPTMS/DETA apresentam ainda um aumento do declive da curva de tensão-extensão em comparação com a amostra PB72-1-30.

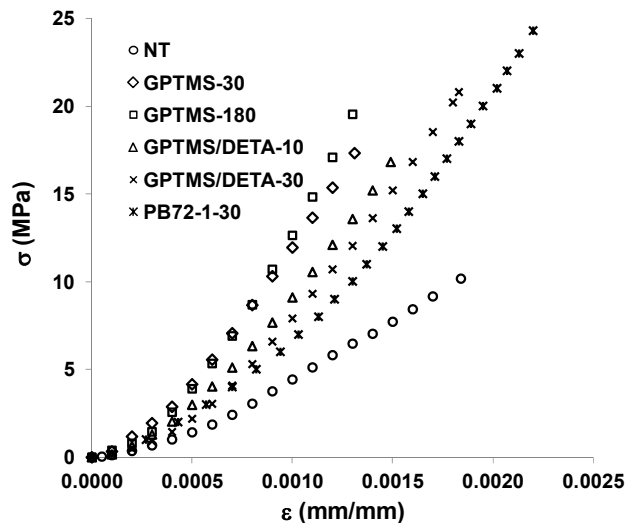


Figura 4.26. Curvas de tensão-extensão para amostras não tratadas (NT) e amostras GPTMS, GPTMS/DETA e PB72-1-30.

Na Figura 4.27 representa-se a tensão máxima de fratura em função da porosidade aberta determinada através dos testes de absorção de água. Como consequência do tratamento, e tal como acontece na maioria dos materiais cerâmicos, será de esperar um aumento da resistência mecânica como resultado da diminuição da porosidade [193]. Trabalhos anteriores [54] revelaram que a consolidação dos azulejos do grupo B, fazendo uma dupla impregnação com solução 10% em PB72, se traduzia num aumento da resistência mecânica e numa diminuição da porosidade.

O gráfico da Figura 4.27 mostra que de facto se observa uma tendência para a diminuição da tensão de fratura em função do aumento da porosidade. No entanto, os resultados podem ser afetados por outros fatores para além da porosidade, tal como, por exemplo, a distribuição do tamanho de poros. Note-se que, na Figura 4.27, estão representados todos os tratamentos efetuados (acrílicos, alcoxisilanos, polímeros obtidos por sol-gel e híbridos).

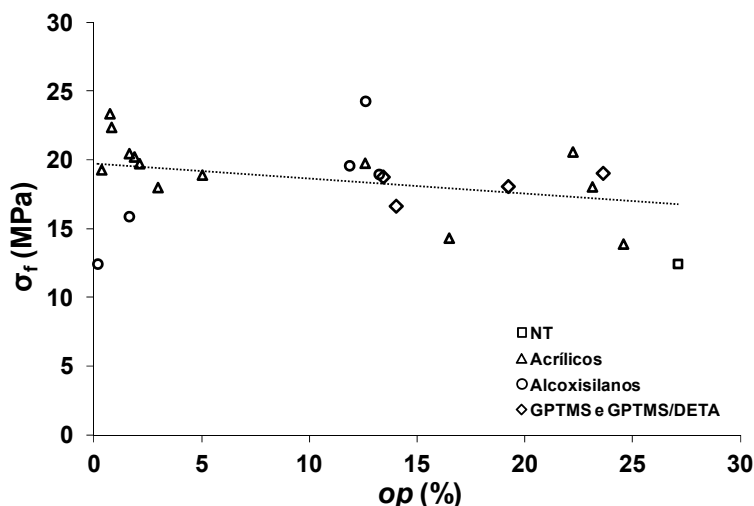


Figura 4.27. Tensão de fratura em função da porosidade aberta determinada através dos ensaios de absorção de água, para a amostra não tratada (□) e as amostras tratadas com os todos produtos acrílicos (△), alcoxilanos (○) e polímeros obtidos por sol-gel e híbridos (◇). Através de um ajuste linear obtém-se $\sigma_f = -0.109op + 19.716$ (MPa).

Devido à diferente natureza química, produtos distintos terão uma interação diferente com o corpo cerâmico dos azulejos, pelo que poderá resultar em propriedades diferentes.

Ao analisar o comportamento das amostras em relação à absorção de água, consideraram-se como adequados os tratamentos correspondentes às amostras PB72-1-30, PB72-5-30, E4067-1-180, TGV-180, TGVPB72-5-180, TGVPB72-10-180, GPTMS/DETA-10 e GPTMS/DETA-30. Os valores médios da tensão máxima de flexão das amostras com estes tratamentos estão entre 18,81 e 24,32 MPa. A amostra E4067-1-180 apresentou valores de tensão de fratura baixos pelo que através dos resultados de flexão não será considerada como tratamento adequado e não foi considerada para uma caracterização mais exhaustiva.

4.2.4. MEV, análise de imagem e EDS

4.2.4.1. MEV

Foram feitas observações microestruturais no microscópio eletrônico de varrimento (MEV) de algumas amostras tratadas selecionadas e amostras não tratadas. Esta técnica permite avaliar a modificação da estrutura porosa das amostras tratadas relativamente às amostras não tratadas a partir de imagens obtidas. Nas Figuras 4.28 a 4.31 apresentam-se algumas dessas fotomicrografias.

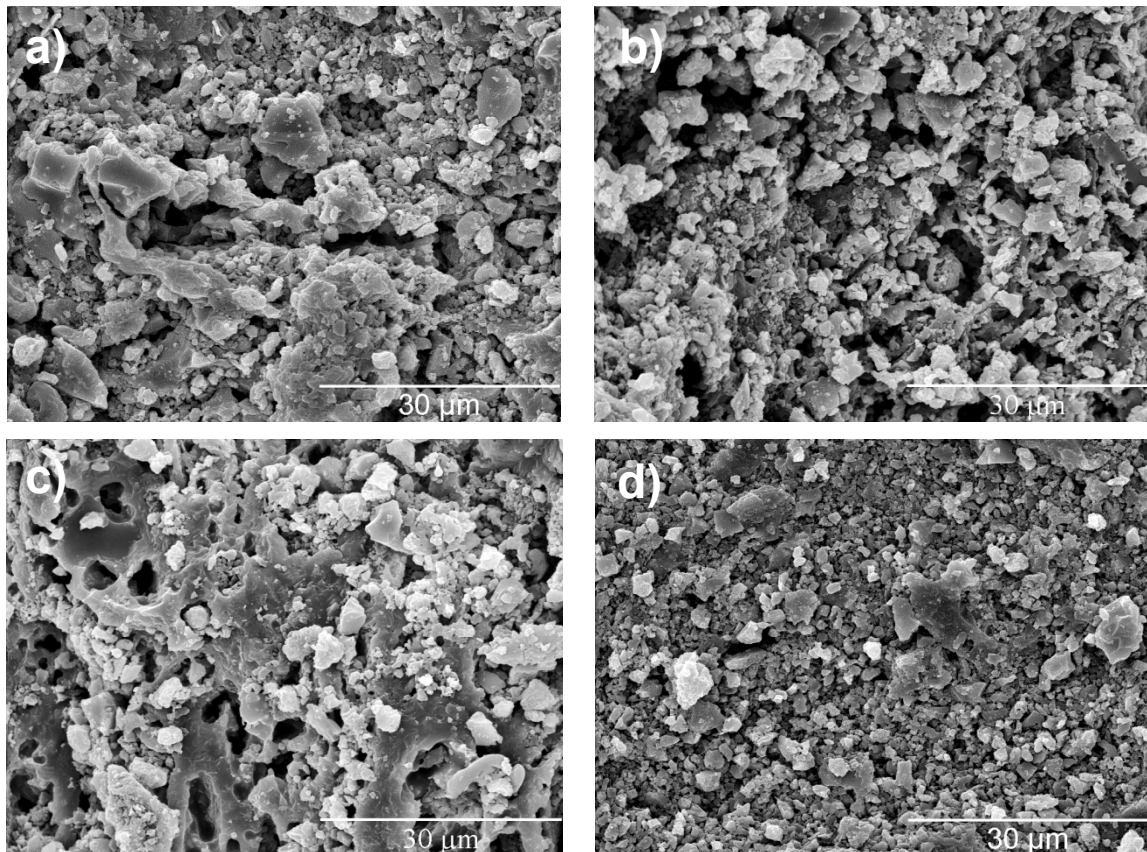


Figura 4.28. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratada e amostras tratadas com b) E2046 -10-180, c) E4067-10-180 e d) PB72-10-180.

Pela análise das fotomicrografias da Figura 4.28 verifica-se que, para o tratamento com soluções 10% em polímeros acrílicos e impregnação durante 180 min, a amostra que resulta numa superfície mais uniforme é a amostra PB72-10-180. Este resultado corrobora as conclusões dos ensaios de absorção de água, nos quais as amostras de PB72-10-180 revelavam um carácter hidrófobo superior às amostras tratadas com os outros dois polímeros acrílicos.

A Figura 4.29 mostra que o aumento do tempo de impregnação e o aumento da concentração de PB72 dá origem a uma menor porosidade. Comparando as fotomicrografias das amostras tratadas com os tratamentos considerados mais adequados após os ensaios de absorção de água (PB72-1-30 e PB72-5-30), estas refletem uma estrutura uniforme do material, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de flexão.

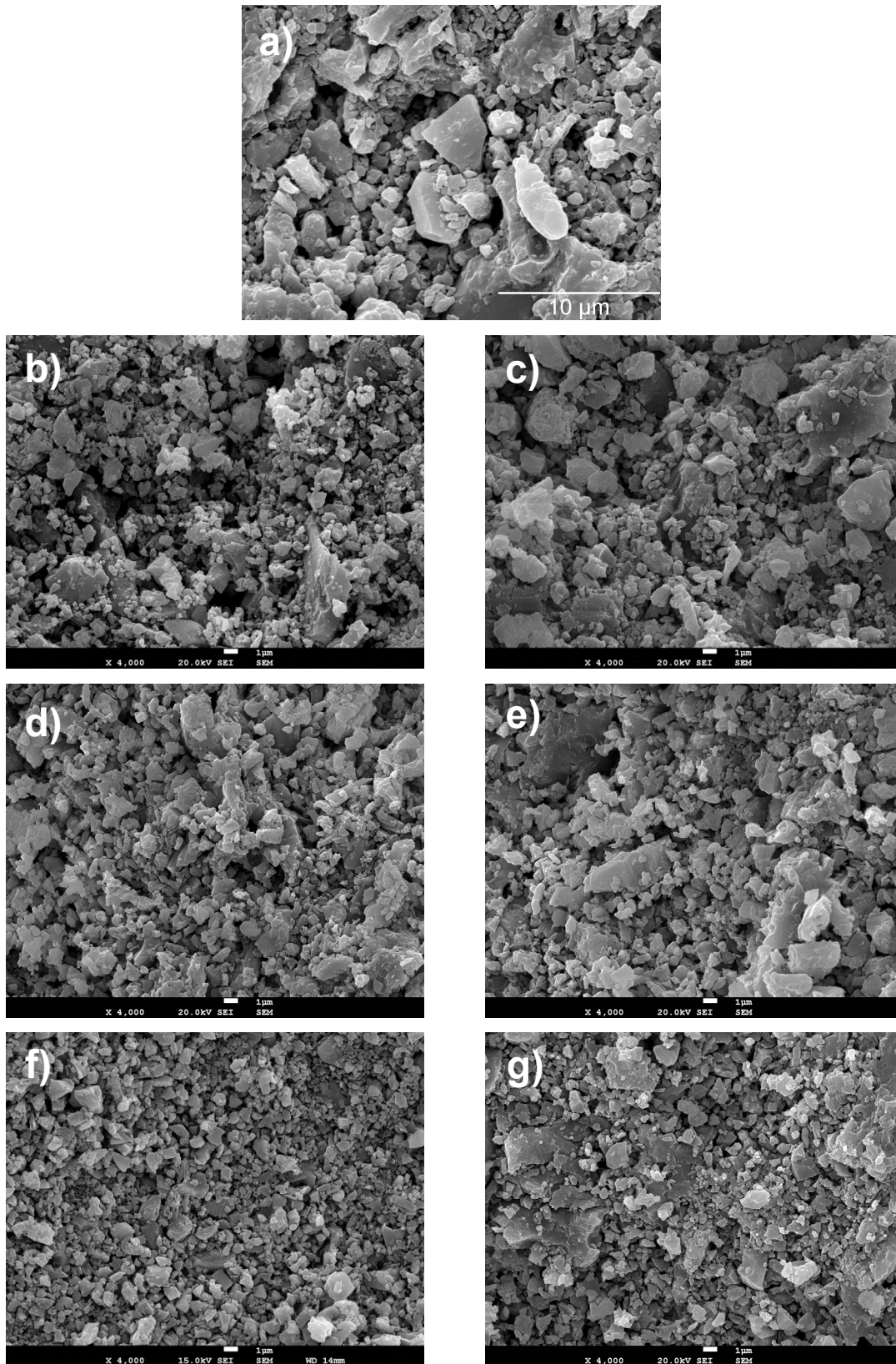


Figura 4.29. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratada e amostras b) PB72-0.5-30, c) PB72-0.5-180, d) PB72-1-30, e) PB72-1-180, f) PB72-5-30 e g) PB72-5-180.

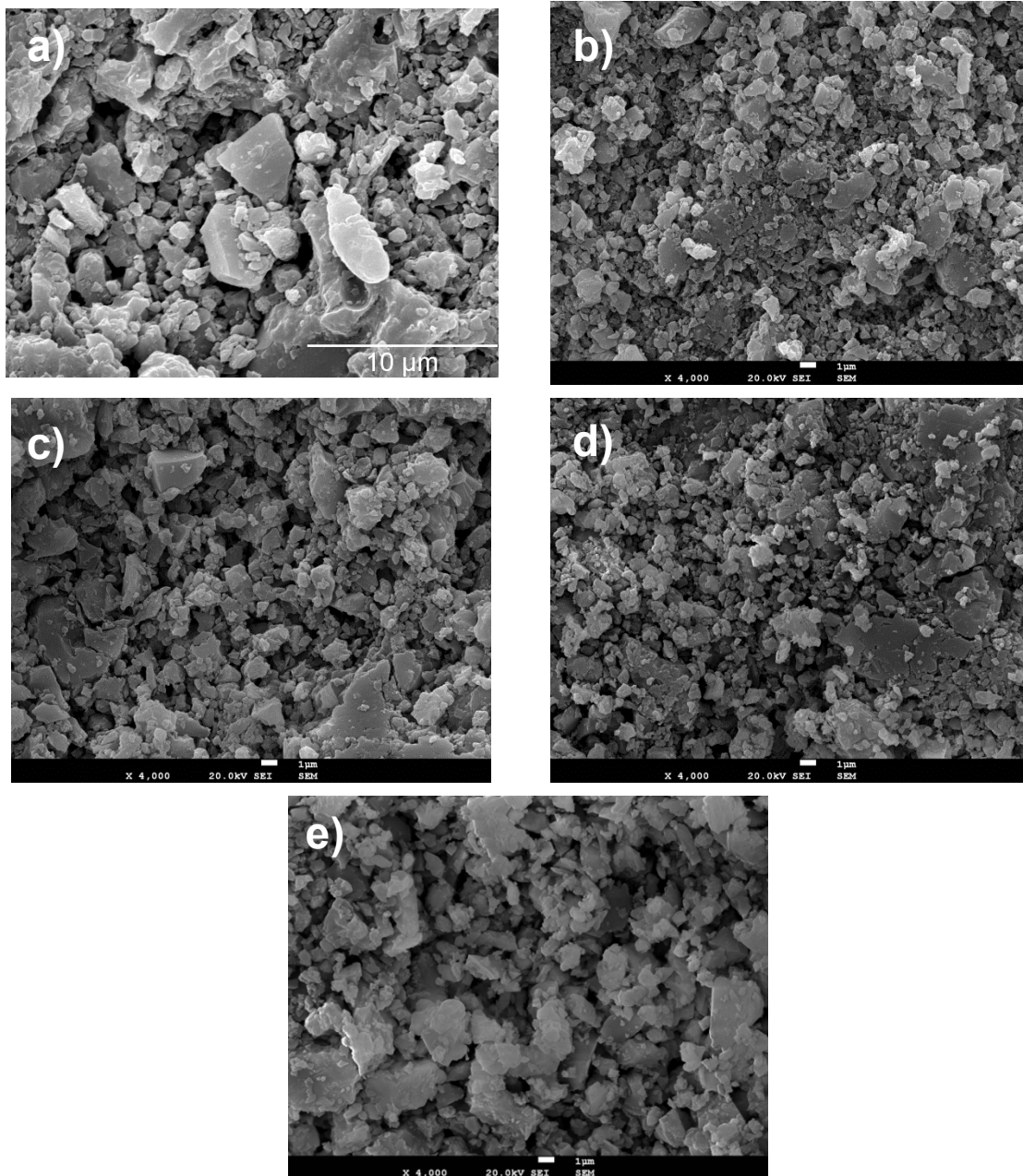


Figura 4.30. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratada e amostras b) TGV, c) TGVPB72-5, d) TGVPB72-10, e) SBS-115 (impregnação durante 180 min).

Pelas fotomicrografias da Figura 4.30 verifica-se que o tratamento com TGV e com a mistura de TGV com PB72 faz diminuir a porosidade das amostras. Também se pode concluir que estes tratamentos originam uma superfície uniforme, que resulta num aumento significativo da tensão de fratura. As amostras tratadas com SBS-115 apresentam-se impermeabilizadas, mas a consolidação deu origem a superfícies menos uniformes, resultando em tensões de flexão mais baixas que nas amostras tratadas com outros consolidantes. Parece, no entanto, que a consolidação promove a formação de agregados do polímero (Figura 4.30 e).

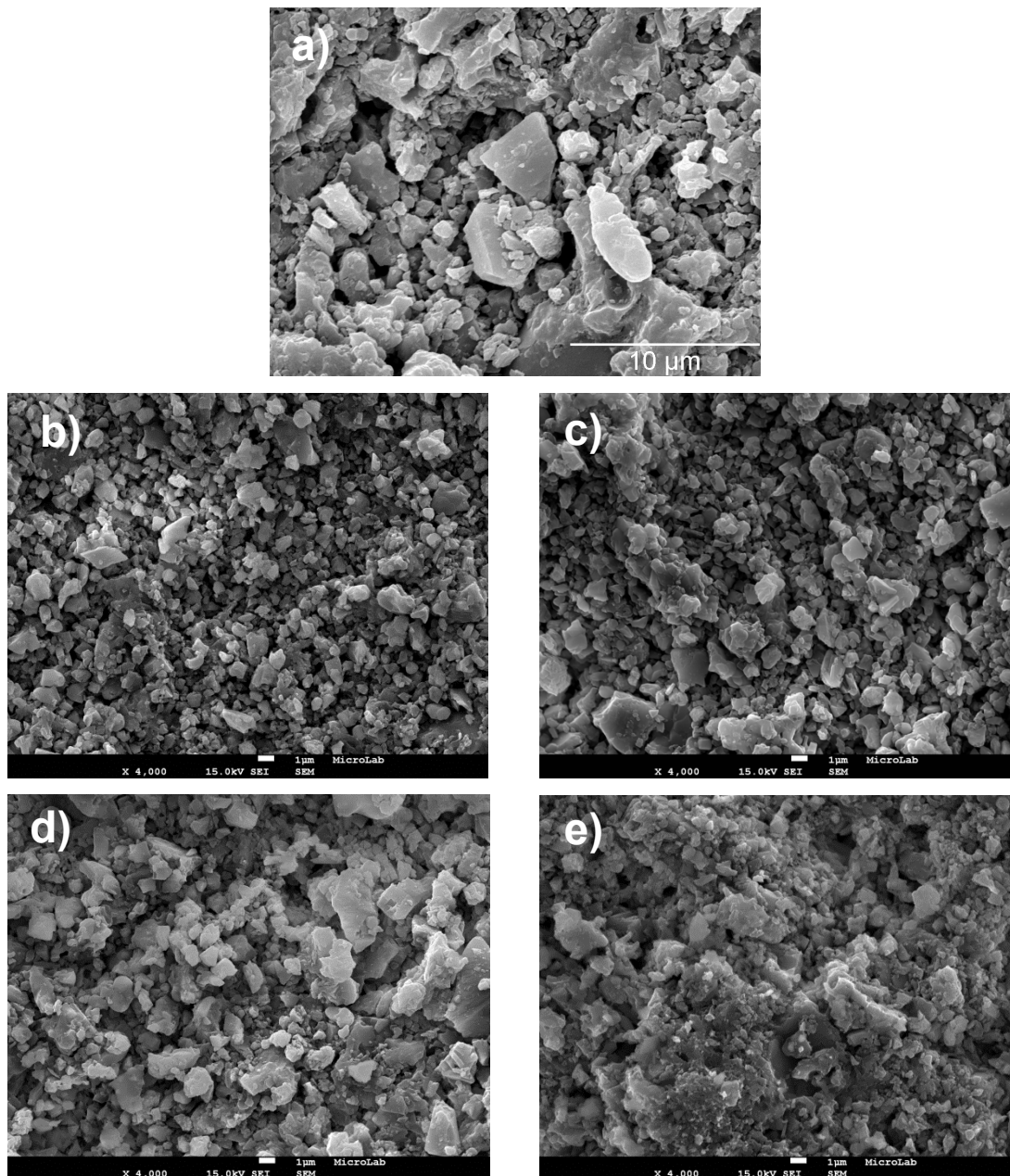


Figura 4.31. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varrimento de a) amostra não tratada e amostras b) GPTMS-30, c) GPTMS-180, d) GPTMS/DETA-10 e e) GPTMS/DETA-30.

A Figura 4.31 mostra as imagens obtidas com MEV para uma amostra não tratada, e amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA, com os tempos de impregnação indicados. Analisando mais atentamente a estrutura porosa apresentada nestas imagens parece evidente que a amostra não tratada tem uma porosidade superior à das amostras tratadas. Para além disso, a estrutura das amostras tratadas apresenta um aspeto mais uniforme, podendo afirmar-se que a porosidade nas amostras de GPTMS/DETA é menor.

4.2.4.2. Análise de imagem associada à MEV

Avaliaram-se também as modificações causadas pelo tratamento protetor através do tratamento das imagens obtidas por MEV, ou seja, em que se fez análise de imagem com software específico [188]. As medições de áreas de poro permitiram a avaliação da distribuição de tamanho de poro. Para cada distribuição, calculou-se o rácio (r_f) entre a frequência do pico correspondente a $1,75 \times 10^{-7} \text{ mm}^2$ e $1,75 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$, que é indicado no gráfico. Estes dois picos foram escolhidos devido a serem os que, de uma forma geral, apresentam uma maior frequência de tamanho de poro.

A Figura 4.32 mostra os resultados representativos da distribuição de tamanho de poros da amostra do grupo A não tratada e das amostras E2046-10-180, E4067-10-180 e PB72-10-180. Na amostra não tratada, o tamanho de poro que corresponde à frequência máxima tem uma área de $1,75 \times 10^{-7} \text{ mm}^2$. Nas amostras E2046-10-180 e E4067-10-180 verifica-se um desvio da média para valores de área de poro menores. O máximo de área de poro que se encontrava no histograma das amostras não tratadas desapareceu dando origem a uma distribuição mais homogénea. No que diz respeito às amostras PB72-10-180, embora ainda se verifique uma frequência significativa para a área de poro a $1,75 \times 10^{-7} \text{ mm}^2$, o histograma apresenta um novo máximo de área de poro desviado para área de poro mais pequena ($1,75 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$).

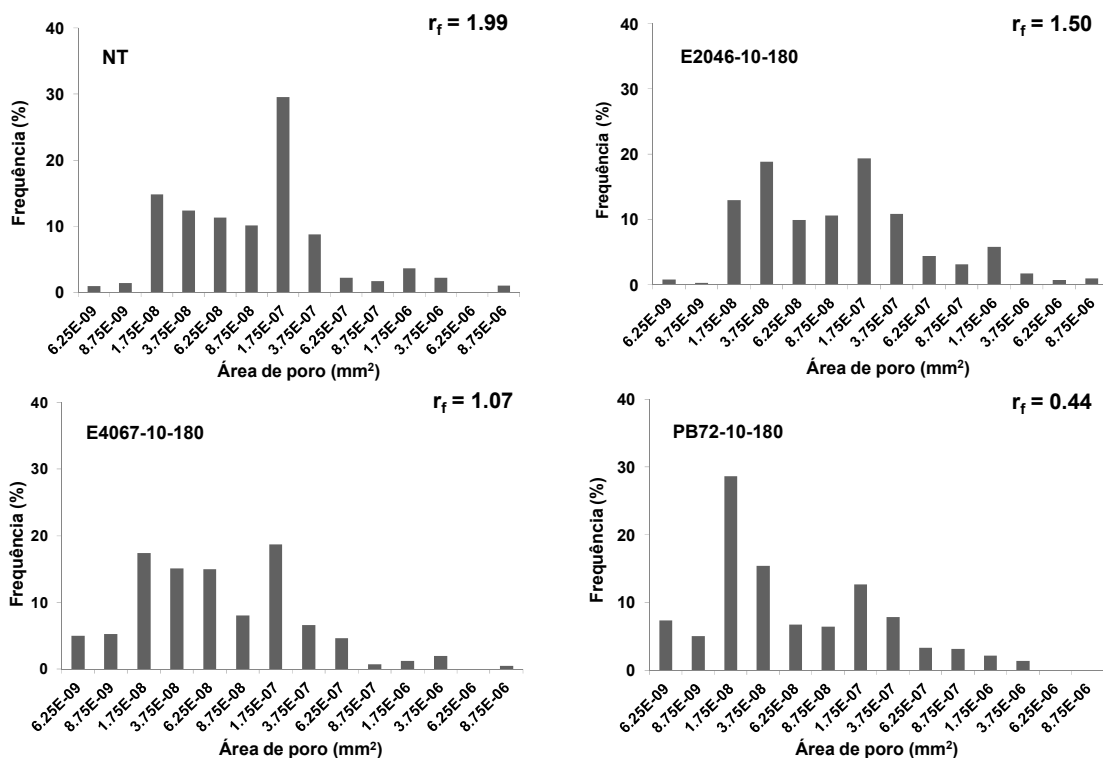


Figura 4.32. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas com polímeros acrílicos (solução 10% em polímero acrílico e tempo de impregnação 180 min).

4. Resultados e discussão

Na Figura 4.33 estão apresentadas os histogramas de distribuição de tamanho de poros para a amostra não tratada e as amostras tratadas com PB72 nas concentrações e tempos de impregnação indicados.

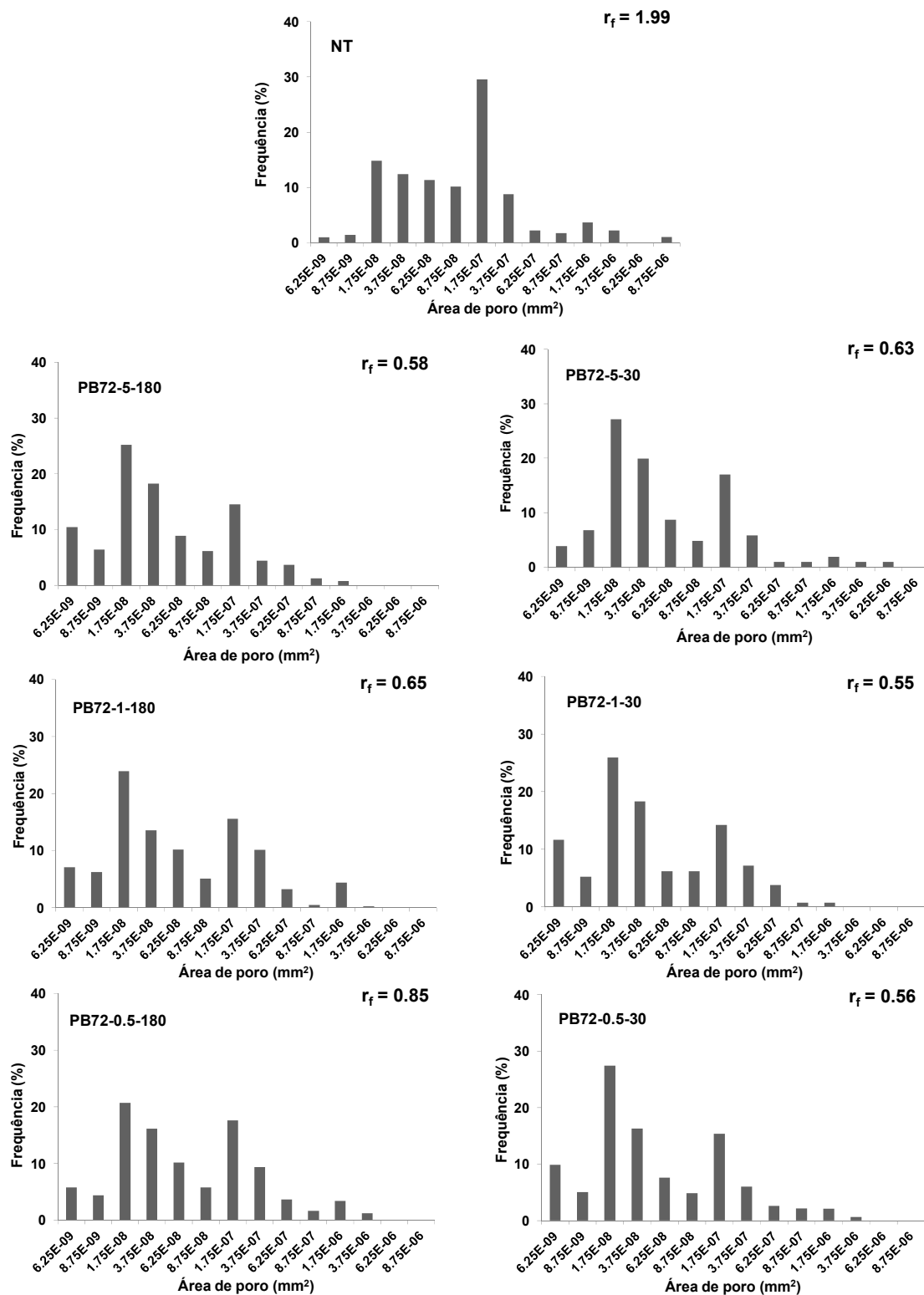


Figura 4.33. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas com PB72 nas concentrações e tempos de impregnação indicados.

De novo, todas as distribuições das amostras tratadas estão desviadas para menores áreas de poros quando comparadas com a distribuição da amostra não tratada e ocorre uma distribuição bimodal: continua a observar-se o pico a $1,75 \times 10^{-7} \text{ mm}^2$ e, tal como na amostra PB72-10-180, surge um novo pico a $1,75 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$, que corresponde ao valor de maior de frequência.

Na Figura 4.34 representam-se os histogramas de distribuição de tamanho de poro para a amostra não tratada e amostras tratadas com produtos alcoxissilanos.

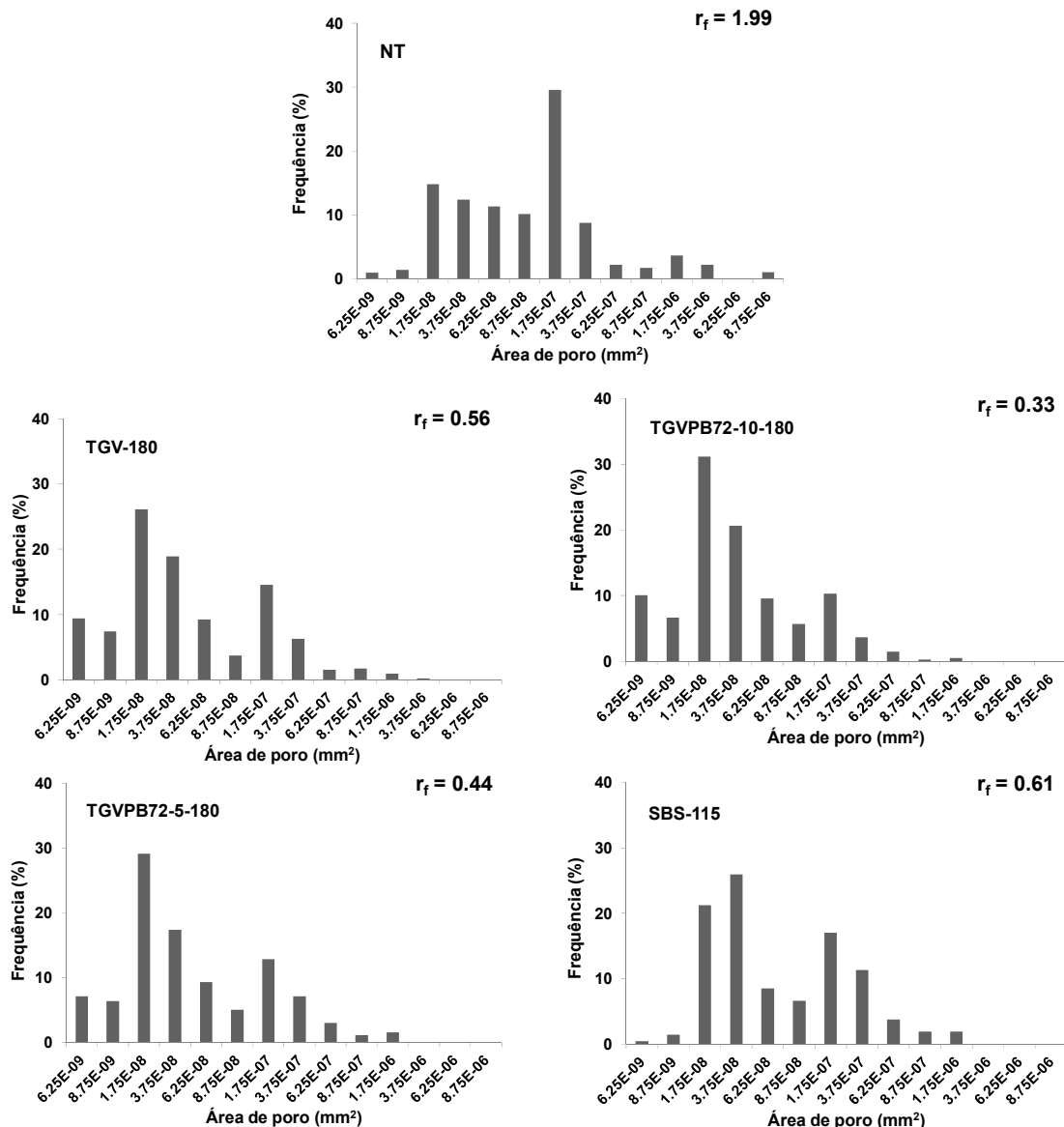


Figura 4.34. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas alcoxissilanos nas formulações indicadas (impregnação durante 180 min).

As amostras tratadas com Tegovakon V 100 e misturas de Tegovakon V 100 e Paraloid B72 mostram uma redução acentuada dos poros maiores, exibindo distribuições bimodais com uma frequência máxima para valores de área de poros de $1,75 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$, valor muito menor

4. Resultados e discussão

em comparação com a área correspondente ao máximo da amostra não tratada. A distribuição das amostras tratadas com Silres BS 290 na formulação indicada mostra também uma distribuição bimodal e uma diminuição da quantidade de poros pequenos. De facto, a maior percentagem de poros está centrada entre as áreas de $1,75 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$ e $3,75 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$, ao contrário das outras amostras tratadas com alcoxisilanos.

Os histogramas de distribuição de tamanho de poro relativos às amostras tratadas com derivados de GPTMS encontram-se representados na Figura 4.35.

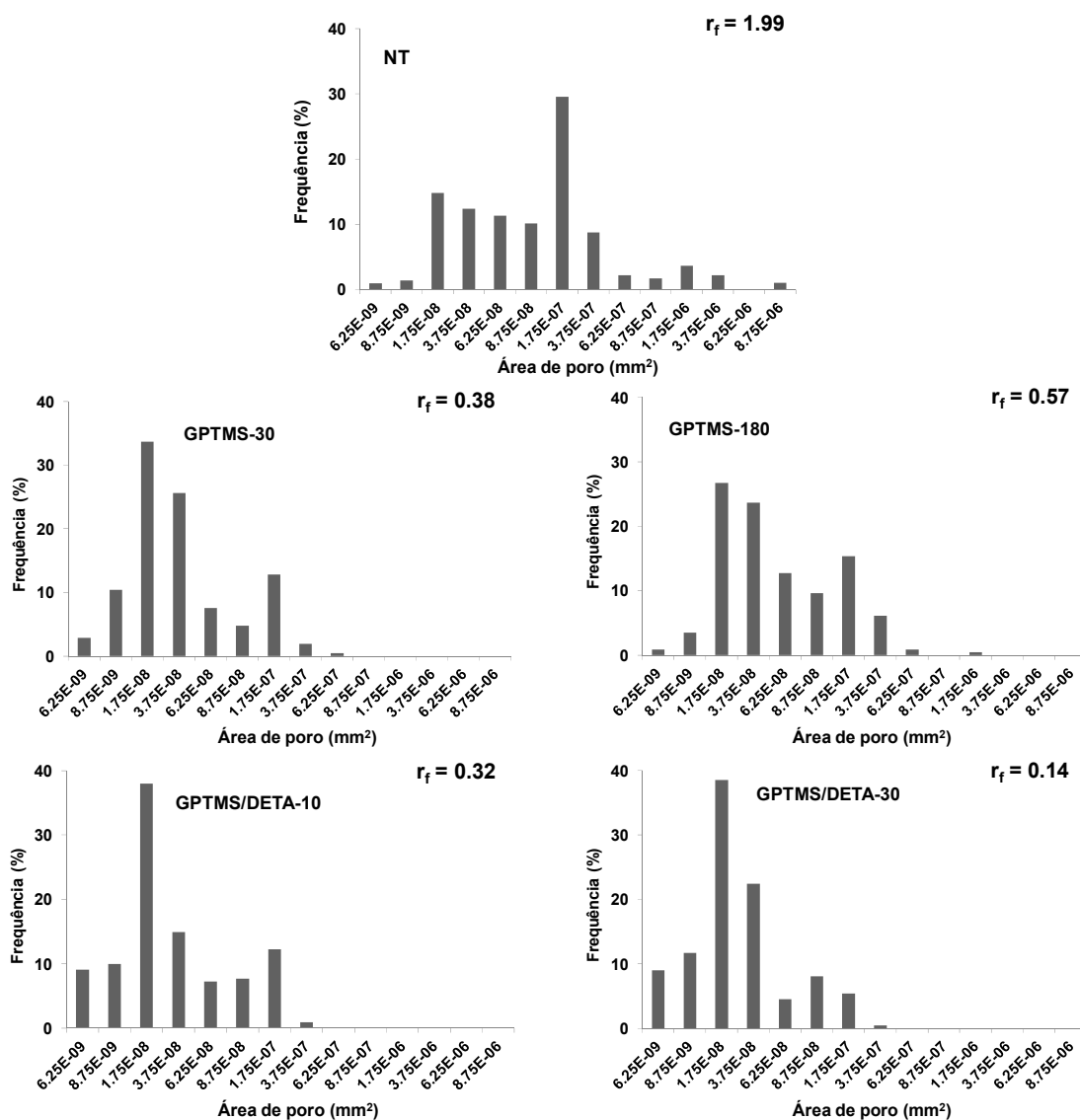


Figura 4.35. Histogramas de distribuição de tamanho de poros, obtidos por análise de imagem, da amostra não tratada e das amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA nos tempos de impregnação indicados.

Com a exceção da amostra GPTMS-180 que parece apresentar uma distribuição bimodal com dois máximos, no caso das amostras tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA apresentam um novo máximo de frequência a $1,75 \times 10^{-8} \text{ mm}^2$, não sendo

notório uma distribuição bimodal como no caso das amostras tratadas com os polímeros acrílicos e com os polímeros alcoxisilanos.

A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o tratamento de impregnação altera a distribuição de tamanho de poros, tendo as amostras tratadas distribuições centradas em poros de menor tamanho de poros. Este facto é apoiado pelos rácios calculados para cada histograma de distribuição de poros: ocorre a diminuição dos valores do rácio com o tratamento mostrando que este é eficiente a promover a diminuição do tamanho de poros. Não são detetáveis diferenças apreciáveis entre os vários tratamentos, nomeadamente com a redução da concentração de polímero ou do tempo de tratamento, no caso das amostras tratadas com PB72 (Figura 4.33). O aumento da quantidade de poros de menores dimensões após o tratamento demonstra o recobrimento parcial dos poros ou do desenvolvimento de microfissuras quando o polímero polimeriza no interior das cavidades, em especial as amostras tratadas com TGV [68].

Na Tabela 4.13 apresentam-se os resultados obtidos para as porosidades calculadas a partir da análise das imagens obtidas por MEV para as amostras tratadas do grupo A. Os resultados demonstram que o tratamento diminui a quantidade de poros do material.

Tabela 4.13. Valores de porosidade calculada através de análise de imagem para as amostras indicadas.

Amostras	Porosidade (%)
NT	20.69
E2046-10-180	9.49
E4067-10-180	10.18
PB72-0.5-30	18.70
PB72-0.5-180	19.60
PB72-1-30	18.07
PB72-1-180	10.31
PB72-5-30	8.68
PB72-5-180	7.64
PB72-10-180	4.32
TGV-180	12.34
TGVPB72-5-180	13.15
TGVPB72-10-180	9.25
SBS-115	5.92
GPTMS-30	10.02
GPTMS-180	5.97
GPTMS/DETA-10	7.52
GPTMS/DETA-30	7.60

4. Resultados e discussão

Tal como se verifica nos ensaios de absorção de água e ensaios de flexão, com os tratamentos PB72-1-30, PB72-5-30, TGV-180, TGVPB72-5-180, TGVPB72-10-180, GPTMS/DETA-10 e GPTMS/DETA-30 continuam a obter-se resultados adequados à proteção dos azulejos.

4.2.4.3. Comparação da determinação da porosidade através de MEV e análise de imagem e absorção de água

A porosidade das amostras do grupo A foi determinada a partir dos resultados de absorção de água e de MEV combinada com análise de imagem. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Comparação da porosidade das amostras do grupo A avaliado através de absorção de água e MEV com análise de imagem.

Amostra	Porosidade (%)	
	Absorção de H ₂ O	MEV e análise de imagem
NT	27.07	20.69
E2046-10-180	1.86	9.49
E4067-10-180	6.74	10.18
PB72-0.5-30	24.54	18.70
PB72-0.5-180	23.10	19.60
PB72-1-30	22.20	18.07
PB72-1-180	2.95	10.31
PB72-5-30	17.40	8.68
PB72-5-180	0.34	7.64
PB72-10-180	0.8*	4.32
TGV-180	13.21	12.34
TGVPB72-5-180	12.58	13.15
TGVPB72-10-180	8.21	9.25
SBS-115	1.62	5.92
GPTMS-30	24.63	10.02
GPTMS-180	23.28	5.97
GPTMS/DETA-10	13.48	7.52
GPTMS/DETA-30	16.48	7.60

*valor retirado de [61].

De uma forma geral, os dois métodos revelam a mesma tendência de evolução dos valores de porosidade. Há contudo exceções como no caso das amostras tratadas com GPTMS e GPTMS/DETA onde um dos métodos indica uma alteração de porosidade e outros uma manutenção.

Verifica-se que as amostras tratadas com TGV e misturas deste com PB72, apresentam resultados de porosidade semelhantes através dos dois métodos de determinação de porosidade. Em relação às amostras tratadas com polímeros acrílicos, Silres BS290 e os derivados do GPTMS, os resultados entre os dois métodos estão mais afastados. Este facto poderá estar relacionado com uma distribuição de poros mais estreita, no caso dos tratamentos com TGV (Figura 4.34), enquanto nos tratamentos com os acrílicos (Figura 4.32 e 4.33) a distribuição é mais larga, o que poderá induzir valores de porosidade através de absorção de água menores do que os valores reais de porosidade.

A Figura 4.36 mostra a comparação entre a porosidade aberta determinada pelos ensaios de absorção de água e a porosidade obtida pelo tratamento de imagens obtidas através de MEV.

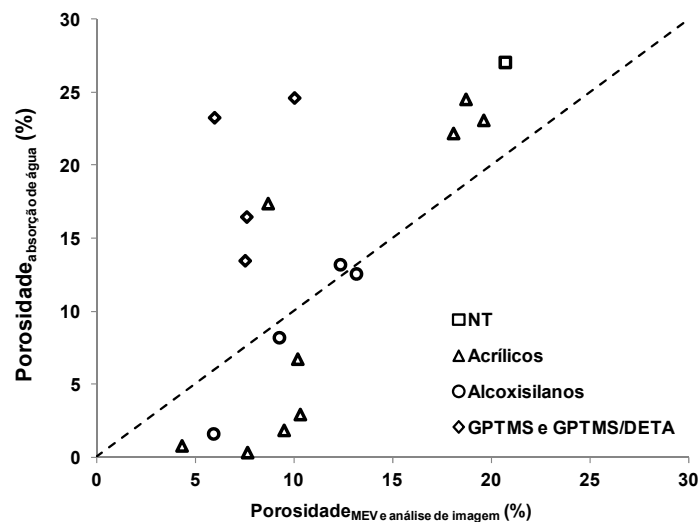


Figura 4.36. Comparação da porosidade aberta determinada através dos ensaios de absorção de água e da porosidade obtida por análise de imagens obtidas por MEV para a amostra não tratada (□) e as amostras tratadas com os todos produtos acrílicos (△), alcoxissilanos (○) e polímeros obtidos por sol-gel e híbridos (◇).

Pela análise do gráfico, verifica-se que os polímeros acrílicos, principalmente as formulações com maior concentração, acentuam o carácter hidrófobo do material através da modificação da química de superfície (valores inferiores para a porosidade calculada a partir da análise de imagem) e através do preenchimento dos poros (valores inferiores para a porosidade medida através da absorção de água). Neste grupo pode ser incluído ainda o tratamento com Silres BS 290, um agente impermeabilizador. O tratamento com derivados

4. Resultados e discussão

de GPTMS parece aumentar o carácter hidrófobo através do recobrimento dos poros visto que a porosidade calculada a partir da análise de imagem obtida por MEV dá origem a valores inferiores aos obtidos por absorção de água. No que diz respeito aos resultados obtidos para os tratamentos com TGV e mistura de TGV e PB72 verifica-se que os resultados coincidem com a diagonal, ou seja, os valores da porosidade medida pelos dois ensaios são semelhantes. Isto demonstra o carácter consolidante deste produto: a porosidade é diminuída através do preenchimento dos poros e não tanto através da modificação química da superfície.

4.2.4.4. MEV-EDS

A composição química média da amostra não tratada e algumas amostras tratadas seleccionadas foram determinadas através da análise de EDS. Os resultados da percentagem em peso dos vários elementos determinados nas amostras tratadas com consolidantes acrílicos estão indicados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Composição química média obtida por EDS da amostra não tratada e tratadas com soluções 5% e 10% de consolidantes acrílicos (impregnação durante 180 min).

Elemento	Percentagem em peso médio (%)				
	NT	E2046-10	E4067-10	PB72-10	PB72-5
O	39.41 ± 2.00	40.49 ± 0.68	41.45 ± 0.49	42.10 ± 1.16	37.37 ± 0.33
Mg	1.56 ± 0.24	1.46 ± 0.07	1.31 ± 0.23	1.23 ± 0.11	1.30 ± 0.07
Al	9.49 ± 0.12	9.96 ± 0.30	9.75 ± 0.15	9.48 ± 0.29	9.90 ± 0.12
Si	25.26 ± 0.24	26.82 ± 0.34	25.01 ± 0.75	25.75 ± 0.46	25.93 ± 0.32
K	4.95 ± 1.19	3.34 ± 0.33	3.21 ± 0.16	3.09 ± 0.22	3.27 ± 0.12
Ca	12.84 ± 0.05	12.55 ± 0.72	13.45 ± 0.80	12.79 ± 0.55	15.64 ± 0.15
Ti	0.50 ± 0.05	-	-	-	-
Fe	5.10 ± 0.85	5.35 ± 0.67	5.82 ± 0.28	4.93 ± 0.19	5.93 ± 0.27
Na	0.26 ± 0.46	-	-	-	-
Cl	0.61 ± 1.06	-	-	-	-

Na Tabela 4.16 encontram-se os resultados da composição química obtida por EDS das amostras não tratadas e tratadas com GPTMS e GPTMS/DETA.

Tabela 4.16. Composição química média obtida por EDS das amostras não tratadas e tratadas com GPTMS hidrolisado e híbrido GPTMS/DETA.

Elemento	Percentagem em peso médio (%)				
	NT	GPTMS-30	GPTMS-180	GPTMS/DETA-10	GPTMS/DETA-30
O	39.41 ± 2.00	44.60 ± 0.36	46.91 ± 0.34	46.04 ± 1.12	44.60 ± 1.16
Mg	1.56 ± 0.24	1.76 ± 0.21	2.05 ± 0.23	1.55 ± 0.26	1.88 ± 0.21
Al	9.49 ± 0.12	10.94 ± 0.89	10.76 ± 0.16	10.27 ± 0.57	10.05 ± 0.39
Si	25.26 ± 2.4	22.25 ± 0.67	20.58 ± 0.04	22.40 ± 0.71	20.67 ± 1.79
K	4.95 ± 1.19	2.15 ± 0.32	1.45 ± 0.59	2.22 ± 0.13	2.00 ± 0.49
Ca	12.84 ± 0.05	13.14 ± 0.33	13.48 ± 0.69	12.65 ± 0.38	13.60 ± 0.38
Ti	0.50 ± 0.05	0.59 ± 0.08	0.45 ± 0.01	0.52 ± 0.03	0.49 ± 0.04
Fe	5.10 ± 0.85	4.16 ± 0.58	4.05 ± 0.11	3.99 ± 0.16	6.40 ± 3.03
Na	0.26 ± 0.46	0.40 ± 0.04	0.29 ± 0.07	0.36 ± 0.05	0.31 ± 0.10
Cl	0.61 ± 1.06	-	-	-	-

Os elementos em maior quantidade são o oxigênio e o silício, seguindo-se o cálcio, alumínio, ferro e potássio. Os elementos magnésio, titânio, sódio e, em eventualmente cloro, estão presentes em muito menores quantidades.

Os valores obtidos para as composições químicas são muito semelhantes nos vários tratamentos relativamente às amostras não tratadas, dado que a quantidade de polímero absorvido não é suficiente para alterar a composição química global da amostra. Em virtude destes resultados, não pareceu ser necessário analisar quimicamente outras amostras com outros tratamentos.

4.2.5. Ultrassons

Quando se efetuam tratamentos de restauro, os azulejos são separados do seu suporte pelo que a aplicação de ensaios ultrassónicos antes e depois do tratamento protetor, podem ajudar a avaliar a eficácia do tratamento em termos de propriedades mecânicas. O estudo realizado permitiu comparar o módulo de Young obtido através de ensaios de flexão com o módulo de Young obtido através de medições de velocidade ultrassónica, tendo em consideração que a velocidade está relacionada com a densidade e a rigidez do material.

O módulo de Young foi avaliado através de ensaios de ultrassons e de resistência à flexão. A Tabela 4.17 mostra os resultados (média e desvio padrão) do módulo de Young determinado por ensaios de flexão, $E_{flexão}$, e através de medições de velocidade de

4. Resultados e discussão

ultrassons, $E_{ultrassons}$, para amostras do grupo A, não tratadas e tratadas com diferentes produtos.

Tabela 4.17. Módulo de Young determinado através de ensaios de flexão e através de medição da velocidade de ultrassons para todas as amostras do grupo A, não tratadas e tratadas com diferentes produtos.

Amostra	Módulo de Young (GPa)	
	Flexão	Ultrassons
NT	6.49±0.54	6.03±0.15
PB72-0.5-180	8.22±0.20	8.32±0.27
PB72-1-180	9.03±0.59	7.65±0.65
PB72-5-180	8.45±0.37	6.73±0.24
PB72-10-180	10.85±1.06	8.94±0.17
E2046-1-180	7.43±2.78	7.08±0.55
E2046-5-180	7.58±1.98	8.30±0.94
E2046-10-180	9.05±2.05	7.78±0.86
E4067-1-180	9.03±0.52	7.02±0.48
E4067-5-180	9.87±0.24	7.75±0.49
E4067-10-180	7.97±0.71	7.09±0.36
TGV-180	10.57±1.21	8.77±1.46
TGVPB72-5-180	11.21±0.94	8.72±0.98
TGVPB72-10-180	11.72±0.59	7.68±1.26
GPTMS/DETA-10	9.91±0.92	7.41±1.32
GPTMS/DETA-30	12.49±1.12	7.91±0.48

A confrontação destes valores apresenta-se na Figura 4.37, que permite verificar que praticamente em todos os casos os valores de $E_{ultrassons}$ são inferiores aos valores de $E_{flexão}$. De uma forma geral, há uma tendência para o aumento de $E_{ultrassons}$ e $E_{flexão}$ com o aumento da concentração de polímero. Embora na maioria dos casos $E_{ultrassons}$ e $E_{flexão}$ sigam a mesma tendência, existem algumas discrepâncias como no caso das amostras E2046-10, PB72-1 e TGVPB72-10.

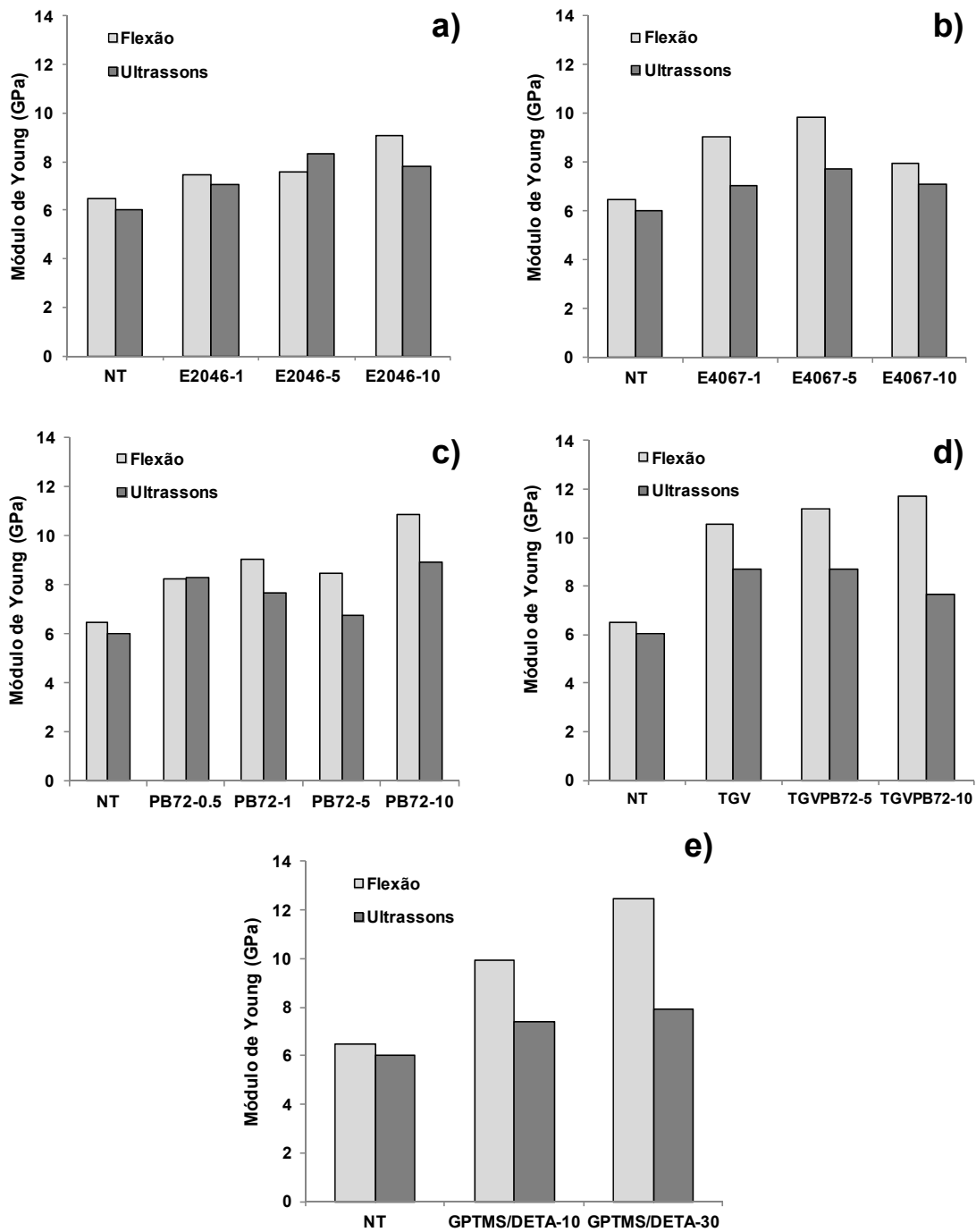


Figura 4.37. Módulo de Young determinado através de ensaios de flexão e através de ultrassons, em função da concentração de produto protetor em amostras do grupo A tratadas com a) Elvacite 2046, b) Elvacite 4067, c) Paraloid B-72, d) mistura 50% (v/v) de Tegovakon V 100 e Paraloid-B72 (impregnações durante 180 min) e e) GPTMS/DETA.

Na Figura 4.38 representa-se graficamente $E_{ultrassons}$ em função de $E_{flexão}$. Os valores de $E_{ultrassons}$ e $E_{flexão}$ não são coincidentes, devido a serem medidos através de metodologias diferentes, cada uma das quais com determinadas limitações. O ajuste linear desta representação é $E_{ultrassons} = 0.26E_{flexão} + 5.20$ (GPa).

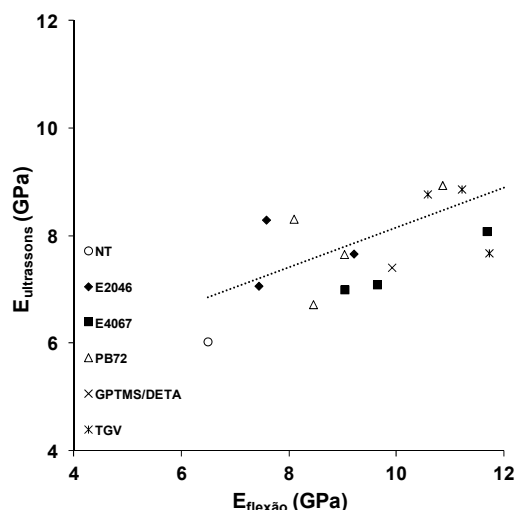


Figura 4.38. Módulo de Young determinado por medições de ultrassons, $E_{ultrassons}$, em função do módulo determinado por ensaios de flexão, $E_{flexão}$ de amostras não tratadas e tratadas (Tabela 4.17). O ajuste linear dá origem a $E_{ultrassons} = 0.26E_{flexão} + 5.20$ (GPa).

Como as propriedades mecânicas dos cerâmicos estão profundamente relacionadas com a sua porosidade [178, 181, 193-195], tentou-se correlacionar a porosidade com as medidas das velocidades dos ultrassons e subsequente valor de $E_{ultrassons}$.

Contrariamente ao que acontece noutros materiais, onde os ensaios de ultrassons são usados de uma forma precisa para determinar as porosidades dos materiais [197], neste trabalho, ao estudar amostras de azulejos antigos não foi possível estabelecer correlações que permitam a utilização confiável deste método. Por exemplo, existem desvios elevados entre os módulos de elasticidade medidos por ultrassons e por ensaios de flexão. Estas discrepâncias podem estar relacionadas com a heterogeneidade da estrutura das amostras e com a sua distribuição de poros, bem como o estado degradado de algumas. Mesmo nas amostras do grupo A, a estrutura não é uniforme, o que conduz a desvios elevados quando se comparam os valores de módulo de Young obtidos através dos ensaios de ultrassons e dos ensaios de flexão nas medições.

Deste modo, muito embora o método de ultrassons, que é um método não-destrutivo, rápido de realizar, que poderia ser aplicado em amostras históricas que estão disponíveis em pequenas dimensões, não se apresentou neste trabalho como um bom método para avaliar as propriedades dos azulejos cerâmicos.

Na Figura 4.39 representa-se graficamente, para amostras do grupo A não tratadas e tratadas, o módulo de Young calculado através de medições das velocidades de ultrassons e através de ensaios de flexão e a porosidade medida através de MEV com análise de imagem e através de ensaios de absorção de água.

A variação dos valores de porosidade é refletida em alterações no módulo de Young, em particular quando se comparam as amostras tratadas com a amostra não tratada. Pelos

gráficos da Figura 4.39, observa-se que o módulo de Young medido através de ensaios de ultrassons e através de ensaios de flexão tende a diminuir à medida que a porosidade aumenta, tal como acontece noutros materiais como alumina [181] ou argamassas [194]. Os valores obtidos através dos ensaios de flexão originaram uma maior dispersão de resultados devido à introdução de maior número de erros devido ao valor ser obtido através do declive da curva de tensão-extensão.

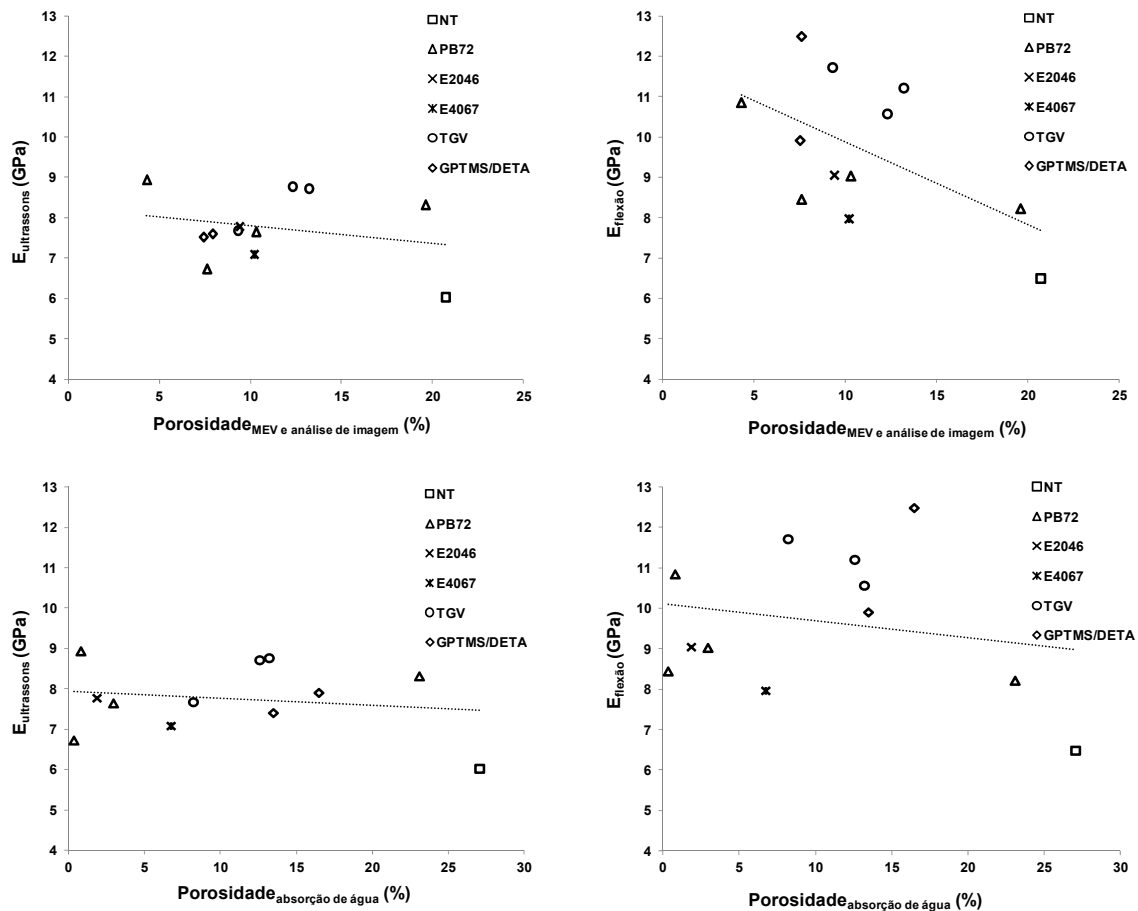


Figura 4.39. Módulo de Young, determinado por medidas de velocidades de ultrassons e através de ensaios de flexão em função da porosidade medida através da análise de imagem e porosidade obtida através de ensaios de absorção de água, em amostras do grupo A não tratadas e amostras tratadas (impregnação durante 180 min).

4.2.6. Ensaios de arrancamento por tração

Os ensaios de arrancamento por tração foram realizados em amostras do grupo A para avaliar o efeito do tratamento na ligação entre o azulejo, a argamassa e o substrato. Determinaram-se as forças máximas de extração, em amostras com diferentes tipos de tratamento e amostras não tratadas. A tensão de tração, σ_u , foi obtida a partir da força de arrancamento dividida pela área da amostra. Na Tabela 4.18 apresentam-se os resultados

4. Resultados e discussão

da tensão de arrancamento por tração para as várias amostras ensaiadas e o tipo de arrancamento observado.

Tabela 4.18. Valores da tensão de arrancamento por tração e tipo de arrancamento de amostras tratadas e não tratadas do grupo A (os desvios correspondem à média de pelo menos 3 amostras).

Amostra	σ_u(N/mm²)	Tipo de arrancamento
NT	0.0948±0.0665	coesivo
PB72-0.5-30	0.1096	adesivo
PB72-0.5-180	0.2294	adesivo
PB72-1-30	0.0676±0.0137	adesivo
PB72-1-180	0.0869±0.0218	adesivo
PB72-5-30	0.2240±0.0804	adesivo
PB72-5-180	0.1076±0.0338	adesivo
PB72-10-180	0.1079 ±0.0253	adesivo
E2046-10-180	0.1187	adesivo
E4067-10-180	0.1290	adesivo
TGV-180	0.0760±0.0302	adesivo
TGVPB72-10-180	0.1103	adesivo
GPTMS-DETA-10	0.0663±0.0316	adesivo
GPTMS-DETA-30	0.1020±0.0741	adesivo

Na Figura 4.40 mostram-se algumas fotografias de amostras não tratadas e de amostras tratadas com PB72-1-180, PB72-5-30, TGVPB72-10-180 e GPTMS/DETA-30, após terem sido efetuados os ensaios de arrancamento. As amostras não tratadas exibem um comportamento coesivo, isto é, um tipo de arrancamento em que a rotura ocorre na camada de argamassa. Pelo contrário, nas amostras tratadas a separação ocorre de um modo adesivo, ou seja entre a argamassa e o azulejo. De um modo geral as amostras têm fraca adesão à argamassa, sendo as tensões de arrancamento relativamente baixas. Os valores mais elevados de tração ocorrem nas amostras PB72-0.5-180 e PB72-5-30.

Tal como se referiu anteriormente há um grande número de fatores que influenciam a ligação entre o azulejo e a argamassa, relacionados com as características físicas, químicas e mineralógicas dos dois materiais, pelo que não é possível identificar qual dos fatores predomina em cada caso.

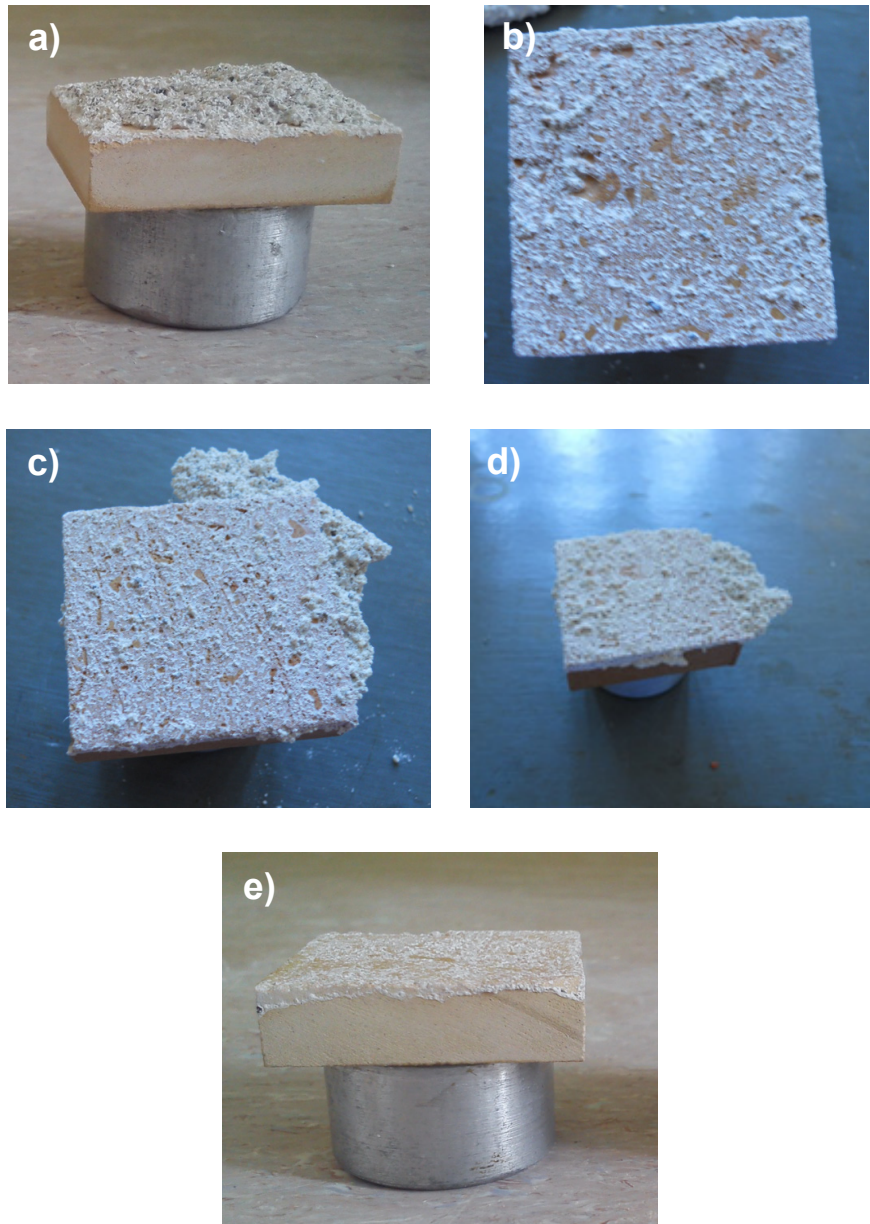


Figura 4.40. Fotografias de a) amostra não tratada e de amostras tratadas com b) PB72-1-180, c) PB72-5-30, d) TGVPB72-10-180 e e) GPTMS/DETA-30, após os ensaios de arrancamento (diâmetro do varão = 25 mm).

De uma forma geral e contrariamente ao que se verificou em azulejos antigos do grupo B [125], os tratamentos de impregnação efetuados neste trabalho não resultaram num aumento da resistência ao arrancamento. De notar que no caso do grupo B, as amostras tratadas apresentavam uma distribuição de tamanho de poros deslocada para poros maiores que as amostras tratadas do grupo A. Neste sentido, pode-se afirmar que o deslocamento da porosidade das amostras tratadas do grupo A (Figuras 4.32 a 4.35) para tamanho de poros mais pequenos pode fazer com que a leitança da argamassa não penetre tão profundamente nas amostras levando a uma ligação menos eficiente à argamassa. Outra explicação poderá estar na redução de tamanho de poro que pode induzir à

4. Resultados e discussão

segregação das fases da argamassa em contacto com o azulejo, criando uma baixa tensão interfacial na superfície do azulejo.

Estudos de compatibilidade [196] indicam que, em azulejos históricos aplicados em argamassas, a tensão de arrancamento deverá estar entre 0.1 e 0.3 MPa. Apesar de alguns tratamentos efetuados levarem a valores de tensão de arrancamento neste intervalo, observa-se que não houve um aumento significativo de resistência à adesão das amostras modificadas relativamente às amostras não tratadas, nem promoveram uma ligação coesiva entre o azulejo e substrato, pelo que não são efetivos neste aspeto.

4.2.7. Permeabilidade ao vapor de água

Como foi referido anteriormente uma das características importantes do tratamento de proteção inclui uma boa permeabilidade ao vapor de água. Deste modo, foram feitos ensaios numa câmara climática, para avaliar a permeabilidade ao vapor de água das amostras não tratadas e tratadas. Os conjuntos copo-amostra (Figura 3.9) foram pesados periodicamente até se obter uma massa constante, o que foi atingido 15 dias após o início do ensaio. Na Figura 4.41 apresenta-se um gráfico de massa em função do tempo de ensaio em que se indica como é feita a determinação do fluxo J . Na Tabela 4.40 estão indicados os valores médios e desvios padrão do fluxo do vapor de água (J), retirado do declive das curvas da massa em função do tempo (Figura 4.41), permeabilidade ao vapor de água (π) (Equação 2.22) e da espessura da camada de ar de difusão equivalente (SD) (Equação 2.25), obtidos para as diferentes amostras com tratamentos de consolidação diferentes.

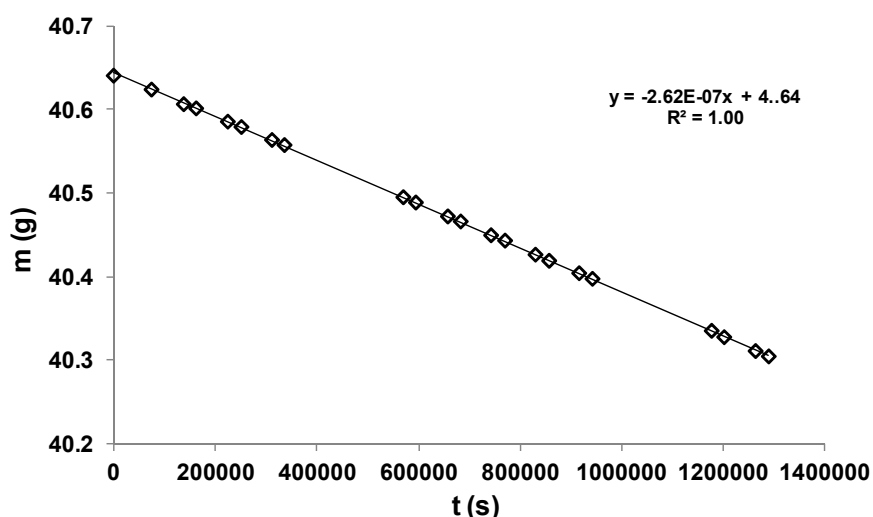


Figura 4.41. Massa da amostra em função do tempo de ensaio e determinação do fluxo (declive da reta) para a amostra PB72-5-30.

Tabela 4.19. Resultados dos ensaios de permeabilidade ao vapor de água: fluxo do vapor de água, (J), permeabilidade ao vapor de água (π) e espessura da camada de ar de difusão equivalente (SD).

Amostra	J (ng s ⁻¹)	π (ngm ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)	SD (m)
NT	594±91	9.82±1.84	6.20±0.95
PB72-0.5-30	444±134	7.34±2.38	4.64±1.40
PB72-0.5-180	384±205	6.32±3.45	4.01±2.14
PB72-1-30	352±129	5.89±2.21	3.38±1.35
PB72-1-180	235±67	3.69±1.25	2.45±0.70
PB72-5-30	247±76	3.73±0.92	2.58±0.79
PB72-5-180	151±51	2.38±0.90	1.58±0.53
PB72-10-180	114±18	1.86±0.25	1.19±0.18
TGV-180	253±35	3.97±0.70	2.64±0.37
TGVPB72-5-180	184±14	2.91±0.20	1.92±0.15
TGVPB72-10-180	235±70	3.86±1.22	2.45±0.73
GPTMS/DETA-10	294±115	4.88±2.02	3.07±1.20
GPTMS/DETA-30	184±42	2.97±0.57	1.92±0.44

Na Figura 4.42 estão representadas as permeabilidades ao vapor de água obtidas em amostras tratadas com PB72, TGV, TGVPB72 e GPTMS.

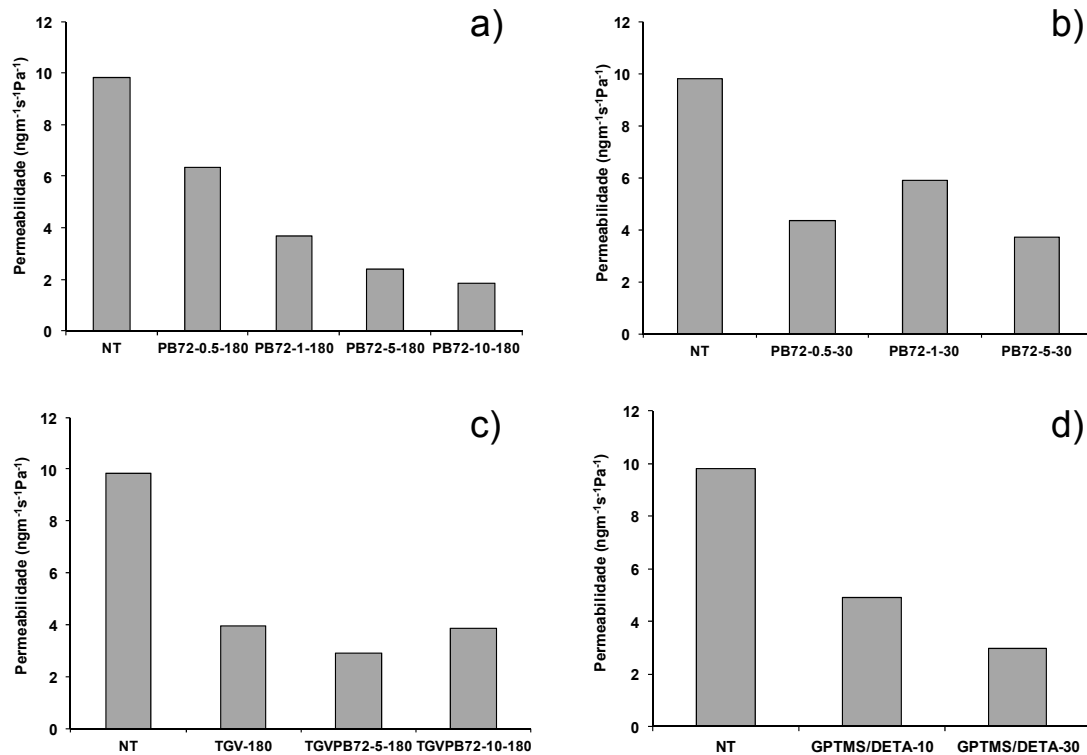


Figura 4.42. Permeabilidade ao vapor de água (π) obtida em amostras com tratamentos: a) PB72 com concentrações de 0.5%, 1%, 5% e 10% (tratamento de 180 min), b) PB72 com concentrações de 0.5%, 1% e 5% (tratamento de 30 min), c) TGV e TGVPB72-5 e TGVPB72- 10 (tratamento de 180 min) e d) GPTMS/DETA (tratamento de 10 e 30 min).

4. Resultados e discussão

As amostras tratadas com PB72 durante 180 min, (Figura 4.42 a) apresentam uma nítida diminuição da permeabilidade ao vapor de água com o aumento da concentração de polímero. Esta tendência não é observada quando o tempo de tratamento é de 30 minutos (Figura 4.42 b), muito embora o tratamento com este polímero acrílico faça diminuir a permeabilidade em comparação com as amostras não tratadas. Os tratamentos com TGV, com misturas de TGV e PB72 e com GPTMS/DETA também dão origem a reduções na permeabilidade (Figuras 4.42 c e 4.42 d).

Um dos fatores que afeta a permeabilidade ao vapor de água é a porosidade. Na Figura 4.43 apresenta-se a representação gráfica da porosidade determinada nos ensaios de absorção de água em função da permeabilidade ao vapor de água obtida em amostras com tratamentos diferentes e não tratadas. O ponto correspondente às amostras não tratadas é o que tem um valor mais elevado de porosidade. De um modo geral, pode dizer-se que os tratamentos em que se obtém menor porosidade, dão origem a menor permeabilidade ao vapor de água.

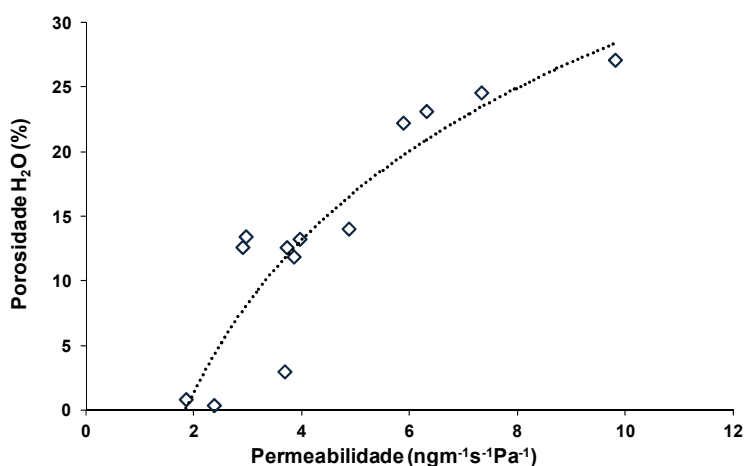


Figura 4.43. Porosidade determinada nos ensaios de absorção de água em função da permeabilidade ao vapor de água obtida em amostras tratadas com produtos diferentes e não tratadas.

Anteriormente foram considerados como tratamentos ideais em termos dos resultados de absorção de água, os tratamentos PB72-1-30, PB72-5-30, TGV-180, TGVPB72-10-180, TGVPB72-5-180, E4067-1-180, GPTMS/DETA-10 e GPTMS/DETA-30. No entanto, a amostra E4067-1-180 apresenta valores muito baixos de resistência à flexão, pelo que não se considera adequada para o tratamento de azulejos. Deste modo na amostra E4067-1-180, não se efetuou ensaios de permeabilidade ao vapor de água. Os tratamentos PB72-1-30, PB72-5-30, TGV-180, TGVPB72-5-180, TGPB10-180 e GPTMS/DETA-10 GPTMS/DETA-30 dão origem a valores de permeabilidade ao vapor de água entre 3 a $6 \text{ ng m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos determinados em ladrilhos

cerâmicos não tratados, que exibem valores entre $3\text{-}13 \text{ ng m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [154]. Deste modo, os tratamentos efetuados são eficazes de modo a evitar a condensação da humidade, ao permitir a difusão do vapor de água. A correlação entre a porosidade aberta e a permeabilidade ao vapor de água é semelhante à referida na literatura em materiais cerâmicos [154].

4.3. Amostras do grupo B

As amostras preparadas em trabalhos anteriores [54] foram utilizadas para estudar várias técnicas de determinação da porosidade. Os valores de porosidade obtidos através dos ensaios de absorção de água e por MEV com análise de imagem encontram-se publicados e são usados neste capítulo para comparação com os resultados de adsorção de azoto e picnometria de hélio. As amostras do grupo B foram ainda usadas em ensaios de ultrassons.

4.3.1. Isotérmicas de adsorção de azoto

Na Figura 4.44 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de azoto obtidas com amostras do grupo B, não tratadas e tratadas com duas impregnações com solução de 10% em Paraloid B-72 durante 180 min. Este grupo de amostra inclui azulejos do séc. 16 ao séc. 20. As curvas obtidas identificam-se com isotérmicas do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC [58]. Observa-se um ciclo de histerese do tipo H_3 para a amostra não tratada do séc. 16. No caso das amostras não tratadas dos séc. 17 e 18 também foi observado um pequeno ciclo de histerese, apesar de não ser visto facilmente na Figura 4.44. Este tipo de histerese está associado a poros em forma de fenda e, neste caso, pode estar associado às fendas entre as partículas lamelares do corpo cerâmico. Isto está de acordo com as conclusões obtidas através da simples análise visual das amostras, ou seja, de entre todas as amostras, a correspondente ao séc. 16 é a que apresenta o corpo cerâmico menos compacto e também o menos bem preservado. Os resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos [54] demonstraram que, de facto, a amostra do séc. 16 apresenta o menor valor de resistência mecânica.

As isotérmicas de adsorção de azoto mostram ainda que o tratamento de impregnação introduziu modificações a nível da porosidade das amostras. Com efeito, as curvas das amostras obtidas após tratamento apresentam uma diminuição dos valores n_{ads} em relação às amostras não tratadas. Este resultado revela que o volume poroso do corpo cerâmico foi reduzido após o tratamento, ou seja, parte dos poros presentes inicialmente no corpo cerâmico ficaram cheios ou parcialmente recobertos com Paraloid B-72.

4. Resultados e discussão

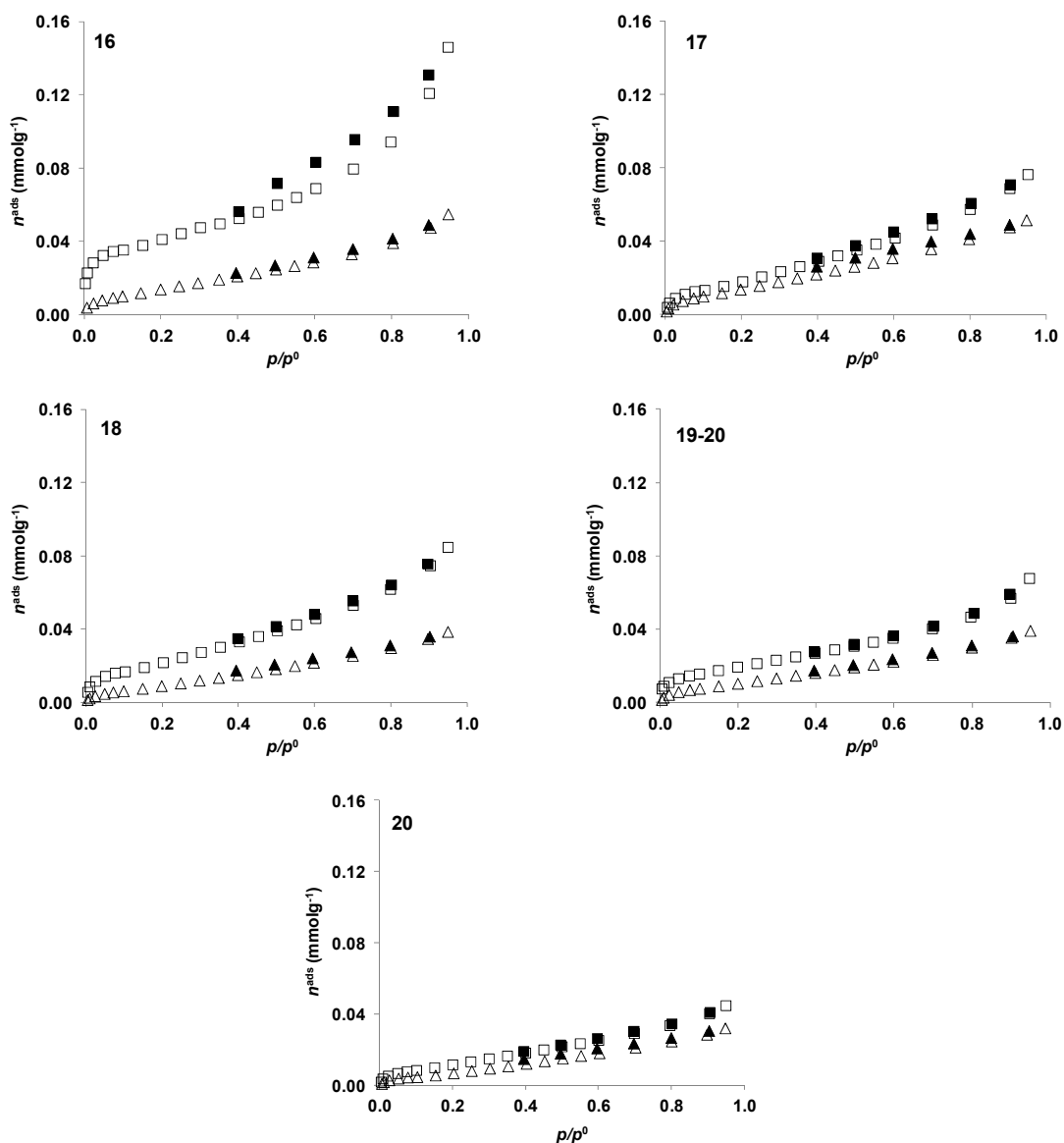


Figura 4.44. Isotérmicas de adsorção de azoto obtidas para as amostras do grupo B, não tratadas e tratadas com dupla impregnação durante 180 min com solução 10% em Paraloid B-72 (□ - amostras não tratadas; △ - amostras tratadas; símbolos abertos – adsorção; símbolos cheios – desadsorção).

A área específica, A_{BET} , foi determinada com o método Brunauer-Emmet-Teller [134]. O volume total de poros, $V_{poroso}(N_2)$, foi estimado a partir da quantidade de azoto adsorvida próxima da saturação ($p/p^0 = 0.95$) e da densidade do azoto líquido a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (0.808 g/cm^3), assumindo que os poros estão cheios com adsorvato condensado no estado líquido. Os resultados para A_{BET} e $V_{poroso}(N_2)$ (Tabela 4.20) confirmam a análise da configuração das isotérmicas apresentadas na Figura 4.43, uma vez que em todos os casos ocorre a diminuição destes parâmetros texturais. Os valores são sempre bastante baixos, apontando, como esperado, a natureza macroporosa das amostras. Em consequência dos tratamentos, a diminuição mais significativa ocorreu na amostra do século 18, para a qual, os parâmetros A_{BET} e $V_{poroso}(N_2)$ são reduzidos para metade após o tratamento. Os resultados encontram-se concordantes com trabalhos anteriores focados na caracterização de azulejos antigos,

antes e após serem submetidos a tratamentos de consolidação com solução de 5% em Paraloid B-72 [55, 56].

Tabela 4.20. Resultados dos testes de adsorção de azoto.

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		$V_{\text{poroso}} (\text{N}_2)$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	
	NT	T	NT	T
16	3.8	1.3	5.1×10^{-3}	1.9×10^{-3}
17	1.8	1.4	2.6×10^{-3}	1.8×10^{-3}
18	2.0	0.9	2.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}
19-20	1.7	1.0	2.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}
20	1.1	0.7	1.6×10^{-3}	1.1×10^{-3}

4.3.2. Picnometria de hélio

Os valores das densidades geométricas e de picnometria de hélio estão apresentados na Tabela 4.21. Os valores de densidade geométrica são menores do que os obtidos por picnometria de hélio, o que está de acordo com a natureza porosa das amostras. A partir dos ensaios de picnometria foi calculado o volume poroso, $V_{\text{poroso}} (\text{He})$ usando a seguinte expressão:

$$V_{\text{poroso}} (\text{He}) = \frac{(V_{\text{geom}} - V_{\text{He}})}{m} \quad (4.1)$$

onde V_{geom} é o volume geométrico, V_{He} o volume medido através da picnometria e m a massa da amostra.

Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.21 e revelam que, no geral, as amostras não tratadas têm um valor de $V_{\text{poroso}} (\text{He})$ ligeiramente mais alto que as amostras tratadas. Por outro lado, os resultados obtidos para as amostras tratadas mostram que a picnometria de hélio é um método sensível à perda de volume poroso após o tratamento com Paraloid B-72. Os valores relativos à amostra do séc. 16 apresentam um comportamento diferente uma vez que, após o tratamento mostram um aumento no $V_{\text{poroso}} (\text{He})$. Isto pode ser devido às características intrínsecas da amostra, que apresenta o corpo cerâmico menos compactado, de todo o conjunto, com vazios grandes e irregulares.

4. Resultados e discussão

Tabela 4.21. Resultados dos testes de picnometria de hélio (NT – amostras não tratadas e T – amostras tratadas).

Amostra	Densidade geométrica (g cm ⁻³)		Densidade de picnometria de He (g cm ⁻³)		V _{poroso} (He) (cm ³ g ⁻¹)	
	NT	T	NT	T	NT	T
16	1.66	1.61	2.60	2.69	0.21	0.24
17	1.44	1.47	2.72	2.57	0.33	0.30
18	1.44	1.52	2.55	2.53	0.29	0.25
19-20	1.62	1.74	2.60	2.72	0.23	0.24
20	1.74	1.76	2.57	2.46	0.19	0.16

Na Figura 4.45 comparam-se as amostras do séc. 16 com as do séc 20, antes e após tratamento com Paraloid B-72. Na amostra do séc. 16, os vazios conferem uma heterogeneidade grande o que torna difícil uma amostragem expressiva da porosidade, o que pode levar a resultados não representativos nas medições.

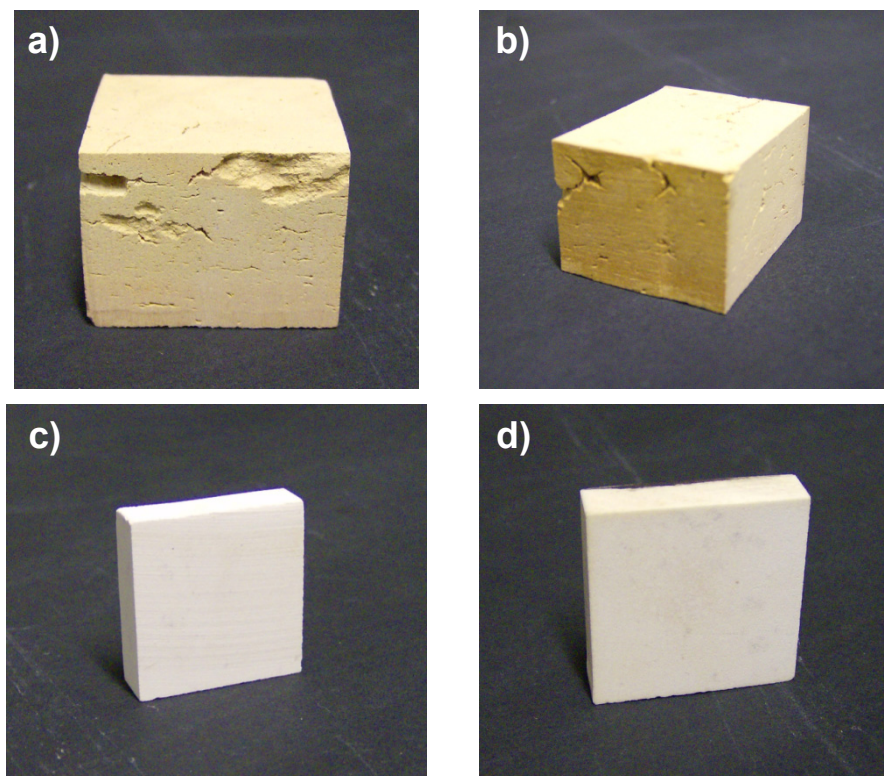


Figura 4.45. Amostras do grupo B utilizadas nos ensaios de picnometria de hélio: a) séc. 16 não tratada e b) tratada e c) séc. 20 não tratada e d) tratada (solução 10% em PB72, dupla impregnação durante 180 min).

4.3.3. Comparação da determinação da porosidade por vários métodos

A porosidade foi determinada, em amostras do grupo B, usando quatro métodos diferentes: adsorção de azoto, picnometria de hélio, absorção de água e MEV com análise de imagem. Os resultados destas duas últimas técnicas encontram-se publicados [54] enquanto que a comparação de todas as técnicas deu origem também a uma publicação [39]. Na comparação dos vários resultados obtidos é necessário ter em conta que cada técnica avalia diferentes gamas de tamanho de poro.

Para uma comparação mais fácil, todos os resultados obtidos foram expressos em termos de percentagem de volume poroso. No caso da absorção de água e MEV com análise de imagem, os resultados obtidos são já uma fração porosa. No caso dos resultados de adsorção de azoto, a percentagem de volume poroso foi calculada através da seguinte equação:

$$\% V_{poroso} (N_2) = \frac{V_{poroso}(N_2)}{V_{geom}} \times 100 \quad (4.2)$$

usando para o volume geométrico, V_{geom} o valor obtido por picnometria de hélio. No caso da picnometria de hélio, a percentagem de volume de poros foi calculada através da seguinte equação:

$$\% V_{poroso} (He) = \frac{V_{geom} - V_{He}}{V_{geom}} \times 100 \quad (4.3)$$

Os resultados estão apresentados na Tabela 4.22 e mostram que diferentes métodos estimam diferentes valores de V_{poroso} (%).

Tabela 4.22. Comparação do volume de poros avaliado através de adsorção de azoto, picnometria de hélio, absorção de água e MEV com análise de imagem, nas amostras do grupo B (NT – amostras não tratadas e T – amostras tratadas).

Amostra	V_{poroso} (%)							
	Adsorção de N_2		Picnometria de He		Absorção de H_2O^*		MEV e análise de imagem*	
	NT	T	NT	T	NT	T	NT	T
16	1.3	0.5	36	40	27	7	24	18
17	0.4	0.3	47	45	28	28	23	14
18	0.7	0.3	43	39	28	28	17	10
19-20	0.4	0.2	37	39	22	22	17	7
20	0.4	0.3	32	28	22	11	4	3

*valores apresentados na referência [54].

4. Resultados e discussão

No entanto, existe alguma semelhança entre os valores obtidos através da picnometria de hélio, absorção de água e MEV com análise de imagem. Estes valores são pelo menos uma ordem de grandeza superior aos obtidos pela adsorção de azoto.

De entre os vários métodos usados para a caracterização da porosidade, os ensaios de absorção de água estão entre os mais amplamente utilizados para a caracterização da estrutura dos poros dos materiais porosos. Comparando os resultados da absorção de água com os de picnometria de hélio, verifica-se que os primeiros são valores subestimados, muito provavelmente devido à tensão capilar que governa a subida de água, como mostrado na Equação 2.15.

Nos poros de raio maior, a ascensão capilar é reduzida. Como resultado, quando os poros têm largura maior, menor será a quantidade de água que preencherá os poros e os valores de porosidade tendem a ser subestimados. A modificação química da superfície resultante do tratamento de impregnação com o polímero também modifica as propriedades hidrófobas da superfície, isto é, o ângulo de contacto θ , das amostras, interferindo pois com a ascensão capilar e diminuindo artificialmente os valores de porosidade. De facto, no caso das amostras do séc. 16 e séc. 20, a diferença de valores entre os dois métodos é mais importante no caso das amostras tratadas do que nas amostras iniciais.

Como discutido em [54], o comportamento diferente das restantes amostras está provavelmente relacionado com as interações menos favoráveis entre a superfície do azulejo e o polímero, resultando num filme polimérico menos coerente.

Por outro lado, os valores de % V_{poroso} (He) não só são superiores aos valores de absorção de água mas são os valores mais elevados entre os estimados neste estudo. De facto, a picnometria de hélio, mede a diferença entre o volume conhecido da câmara e o volume da amostra. Todos os vazios e os poros que estão acessíveis ao gás estão preenchidos e mede-se o volume real da amostra. Quando o volume real é comparado com o volume geométrico, obtém-se o volume poroso, e como tal os vazios no interior do volume geométrico são contados como poros.

Ao comparar a percentagem de volume de poros avaliado por penetração de fluidos (absorção de água e picnometria de hélio) e a porosidade determinada por análise de imagem MEV, pode-se concluir que esta última técnica leva a valores subestimados. Isto pode ser devido ao facto de que no MEV com análise de imagem são analisadas apenas algumas secções da amostra e não a globalidade da amostra, podendo as zonas escolhidas não serem representativas da porosidade total. Isto é especialmente importante quando se estudam materiais heterogéneos, como é o caso do corpo cerâmico dos azulejos. Por outro lado, poros mais estreitos no interior dos agregados, podem ser detetados por métodos de intrusão de fluidos, mas podem não ser contabilizados por MEV com análise de imagem. Esta é provavelmente a razão pela qual a percentagem de volume poroso é bastante

subestimada no caso dos resultados de MEV com análise de imagem, especialmente quando se consideram as amostras do séc. 20.

A área de superficial específica e o tamanho médio de poro podem ser determinados pelo método de adsorção de azoto. A técnica de adsorção de azoto permite detetar poros abertos com aberturas entre 0.35 a 500 nm, isto é, de todos os métodos este permite avaliar os poros mais estreitos.

A relação entre a pressão relativa e o raio do poro pode ser definido pela equação de Kelvin:

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (2.5)$$

em que p/p^0 é a pressão relativa de vapor num menisco com a curvatura de raios r_m e γ e V_L são a tensão superficial e o volume molar, respetivamente, do líquido adsortivo; R e T são, respetivamente, a constante dos gases perfeitos e a temperatura. Os valores de V_{poroso} (N_2) foram obtidos da quantidade adsorvida a $p/p^0 = 0.95$, que corresponde a um raio máximo de 20 nm. Deste modo, o V_{poroso} (N_2) corresponde ao volume de microporos (poros com uma largura menor que 2 nm) e parte de mesoporos (poros com largura entre 2 e 50 nm).

Devido à natureza essencialmente macroporosa das amostras, os valores de V_{poroso} (N_2) são os menores valores estimados neste estudo. No entanto, esta técnica permitiu detetar mudanças texturais após o tratamento com Paraloid B-72.

Pode afirmar-se que nenhum teste individual é suficiente para classificar corretamente a porosidade e métodos diferentes para a sua determinação têm diferentes aplicações e gama de medição, que podem fornecer resultados diferentes para a mesma amostra. No entanto, a tendência qualitativa entre as amostras individuais foi capturada com razoável concordância por todos os métodos.

4.3.4. Ultrassons

O módulo de Young também foi medido em amostras de azulejos antigos dos grupos B. A Tabela 4.23 mostra os resultados do módulo de elasticidade, determinado por ultrassons, em amostras do grupo B, não tratadas e tratadas com dupla imersão com solução 10% em Paraloid B-72. Como foi referido anteriormente, não foi possível determinar a resistência à flexão neste grupo de amostras. O efeito do tratamento está refletido no aumento de $E_{ultrassons}$, exceto para os azulejos do séc. 19-20, onde o módulo de Young das amostras tratadas é muito semelhante ao módulo obtido para as amostras não tratadas.

4. Resultados e discussão

Tabela 4.23. Módulo de Young determinado por ensaios de ultrassons em azulejos antigos fornecidos pelo Museu Nacional do Azulejo, do grupo B não tratadas e tratadas com PB-72-10-180.

Amostra	Módulo de Young (ultrassons)	
	(GPa)	
	NT	PB72-10
16	12.70±1.80	14.45±0.77
17	6.48±0.20	8.80±0.42
18	8.85±0.25	10.62±0.65
19-20	7.22±0.23	6.91±0.42

De forma a verificar se se observava o mesmo efeito da saturação da estrutura porosa com humidade nas amostras de azulejos em comparação com o que ocorria em argamassas [178, 195], estudou-se o efeito da humidade no módulo de Young. A Tabela 4.24 apresenta o efeito da humidade no módulo de Young para os azulejos cerâmicos do grupo B. A quantidade de água nas amostras saturadas, após imersão por 24h em água desionizada, também é indicado. Quando se comparam os valores obtidos com amostras secas e com amostras saturadas, verificou-se que o módulo de Young aumenta. Este facto está de acordo com o que se encontra na literatura para argamassa e cimento, no qual se deteta um aumento no módulo de elasticidade quando ocorre um aumento da quantidade de água presente, explicado quer pelo aumento de rigidez do material quer pela modificação da forma dos poros com a presença de água [178].

Tabela 4.24. Efeito da humidade no módulo de elasticidade determinado por ultrassons em azulejos antigos. Amostras do grupo B tratadas com dupla impregnação durante 180 min em solução de concentração 10% em Paraloid-B72.

Amostra	Conteúdo em água (%)	Módulo de Young (ultrassons) (GPa)	
		seco	saturado
		16	14
17	20	8.80±0.42	11.50±0.54
18	25	10.62±0.65	10.35±0.39
19-20	12	6.91±0.42	7.96±0.31

A porosidade e a quantidade de água das amostras são fatores que influenciam também o módulo de elasticidade. Verificou-se o aumento do módulo de elasticidade ao fazer-se o tratamento de impregnação, com a diminuição da porosidade e com o aumento da quantidade de água das amostras.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

5.1. Conclusões

A eficácia de um tratamento protetor do corpo cerâmico de azulejos pode ser avaliada por diferentes parâmetros obtidos com diferentes técnicas de caracterização.

No caso dos consolidantes acrílicos, Elvacite 2046 (E2046), Elvacite 4067 (E4067) e Paraloid B-72 (PB72), verificou-se que com o aumento da concentração das soluções de tratamento também aumenta proporcionalmente a quantidade de polímero absorvido. No caso do estudo da influência do tempo de impregnação estudado para os tratamentos com o polímero PB72, concluiu-se que não existem diferenças significativas na quantidade absorvida de polímero nos dois tempos estudados (30 min e 180 min). Os resultados dos polímeros alcoxisilanos, Tegovakon V 100 (TGV) e Silres BS 290 (SBS) revelaram que a quantidade de polímero absorvido é superior à que se observa para os polímeros acrílicos. O polímero que originou menor massa absorvida foi o Silres BS290. Relativamente à comparação dos resultados entre o TGV e as misturas TGVPB72-5 e TGVPB72-10 verificou-se que as misturas dão origem a menores massas absorvidas, o que poderá significar que a adição das soluções de PB72 aumenta a diluição das moléculas de produto originando essa diminuição

Os resultados obtidos para as amostras tratadas com polímeros derivados do (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) mostram que o aumento do tempo de tratamento origina maior absorção de polímero, apesar de, no caso do GPTMS hidrolisado, o aumento do tempo de impregnação não seja tão significativo como no caso da impregnação com o híbrido GPTMS/DETA. Quando se comparam as amostras sujeitas ao mesmo tempo de impregnação para as duas formulações verifica-se que o tratamento com híbrido GPTMS/DETA origina maior massa retida. Sendo o DETA um agente de cura, este facilita a polimerização do produto originando maior massa absorvida.

Através dos ensaios de absorção de água foi possível designar preliminarmente alguns tratamentos como adequados.

O tratamento com os polímeros acrílicos E2046, E4067 e PB72 introduziu modificações significativas nas amostras, revelando estas um elevado grau de impermeabilização. Pode dizer-se que a diminuição da concentração leva a uma diminuição da proteção relativamente à absorção de água, exceto no caso dos tratamentos com soluções de 10% em produtos acrílicos. No caso dos tratamentos com PB72, verificou-se ainda que, para a mesma concentração, a diminuição do tempo de impregnação leva a uma diminuição do carácter hidrofóbico das amostras.

Ao usar alcoxisilanos na consolidação das amostras, comparando as amostras TGV-180, TGVPB72-5-180 e TGVPB72-10-180, conclui-se que a mistura com a solução de PB72 não introduziu modificações significativas no comportamento de absorção de água. A

5. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

impregnação com o polímero Silres BS290, nas duas formulações usadas, originou a impermeabilização das amostras com forte diminuição da porosidade, comportamento considerado indesejado.

Contrariamente ao tratamento com GPTMS hidrolisado, que levou a amostras cujo comportamento hídrico se assemelhou ao das amostras não tratadas, a consolidação com um híbrido GPTMS/DETA durante os dois tempos de impregnação estudados, conduz a valores de coeficiente de imbibição, coeficiente de absorção de água e porosidade aberta muito semelhantes aos obtidos na amostra PB72-5-30.

Em relação aos tratamentos mencionados, e nas amostras em que se estudou o envelhecimento, verifica-se que na amostra E4067-1-180, os resultados das propriedades de absorção de água, se mantiveram, o que é um contributo importante na seleção de um tratamento ideal.

Na maioria dos casos das amostras do grupo A, verifica-se que, de uma maneira geral, o tratamento de impregnação nas amostras cerâmicas aumenta a resistência mecânica e a rigidez das amostras, obtendo-se valores mais elevados de tensão de fratura em comparação com os obtidos em amostras não tratadas. Só no caso dos tratamentos com Silres BS290 se mantém semelhante à amostra não tratada. Desta forma, o tratamento com qualquer formulação de Silres BS290 foi considerado indesejado. As amostras tratadas, com GPTMS e com GPTMS/DETA, mostram um aumento da tensão de fratura em comparação às amostras não tratadas.

A estrutura das amostras tratadas, observada no MEV, apresenta um aspeto mais uniforme, e eventualmente pode afirmar-se que a porosidade nas amostras consolidadas é menor. A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o tratamento de impregnação altera a distribuição do tamanho de poros, tendo as amostras tratadas menor número e menor tamanho de poros. Não são detetáveis diferenças apreciáveis entre os vários tratamentos, nomeadamente com a redução da concentração de polímero ou do tempo de concentração, no caso do tratamento com PB72. O aumento da quantidade de poros de menores dimensões com o tratamento de impregnação pode ser consequência do recobrimento parcial dos poros de maiores dimensões ou ainda do desenvolvimento de microfissuras quando o polímero polimeriza no interior das cavidades, em especial no caso do tratamento com TGV.

Nos ensaios de arrancamento tanto em amostras de azulejos tratados como não tratadas do grupo A, só a amostra PB72-0.5-180 e a amostra PB72-5-30 revelaram valores de tensão de tração superiores à amostra não tratada. No caso das amostras não tratadas, verificou-se que, apesar dos valores de tensão de tração serem baixos, o tipo de arrancamento é coesivo, ou seja, o azulejo fica bem ligado à argamassa. No caso das amostras tratadas, observou-se um comportamento de rotura adesivo, o que indica que os tratamentos de consolidação ao taparem parte da porosidade ou tornando os poros mais estreitos,

influenciam a entrada da leitança da argamassa dificultando a ligação do azulejo à argamassa.

Os ensaios de permeabilidade ao vapor de água revelaram que os tratamentos efetuados são eficazes de modo a evitar a condensação da humidade, ao permitir a difusão do vapor de água. Nos resultados obtidos verificou-se que há uma correlação entre a diminuição da porosidade aberta determinada pelos ensaios de absorção de água e a diminuição da permeabilidade ao vapor de água. Contrariamente ao que acontece noutros materiais em que os ensaios de ultrassons são usados de uma forma precisa para determinar as porosidades, neste trabalho, em particular, ao estudar amostras de azulejos antigos não foi possível estabelecer correlações que permitam a utilização confiável deste método, apesar de se ter verificado a diminuição do módulo de Young calculado através de ultrassons provavelmente associado ao aumento da porosidade. Por exemplo, existem desvios elevados entre os módulos de elasticidade medidos por ultrassons e pelos ensaios de flexão. Estas discrepâncias podem estar relacionadas com a heterogeneidade da estrutura das amostras e com a sua distribuição de poros. Mesmo nas amostras do grupo A, a estrutura não é uniforme, o que conduz a elevados desvios nas medidas. De um modo geral existe a mesma tendência de aumento ou diminuição do módulo de elasticidade nos dois métodos (flexão e ultrassons). Deste modo, muito embora o método de ultrassons, que é um método não-destrutivo, rápido de realizar, que poderia ser aplicado em amostras históricas que estão disponíveis em pequenas dimensões, não se apresenta como um bom método para avaliar as propriedades dos azulejos cerâmicos.

Os tratamentos considerados adequados (amostras PB72-1-30, PB72-5-30, TGV-180, TGVPB72-5-180, TGVPB72-10-180 e GPTMS/DETA-30) a partir dos valores dos testes de absorção de água e dos ensaios de flexão apresentam valores de permeabilidade ao vapor de água que permitem a difusão do vapor.

Restringiu-se o estudo da porosidade das amostras do grupo A aos métodos de absorção de água e de MEV combinada com análise de imagem. Os dois métodos dão em alguns casos valores muito distintos. Embora a combinação de todos os métodos permita uma avaliação completa da modificação da porosidade causada pelo tratamento de impregnação, uma boa estimativa da porosidade pode ser obtida usando apenas a absorção de água. Este é o método usado mais simples e não-destrutivo que melhor simula as condições que o azulejo pode experimentar após o tratamento.

No grupo B, relativamente aos ensaios de ultrassons, verificou-se o aumento do módulo de elasticidade ao fazer-se o tratamento de impregnação com os polímeros estudados devido à diminuição da porosidade. Verificou-se ainda que o módulo de elasticidade aumentava com o aumento da quantidade de água das amostras.

A porosidade em azulejos antigos (grupo B) do séc. 16 ao séc. 20 foi avaliada pelos métodos de adsorção de azoto, picnometria de hélio, absorção de água e MEV com análise

5. Conclusões e sugestões para trabalho futuro

de imagem. A diminuição da porosidade com o duplo tratamento com solução 10% em Paraloid B-72 é verificada na maioria das amostras, apontando para o facto de que o tratamento afeta a distribuição de tamanho de poro.

Os ensaios de absorção de água efetuados nas amostras do grupo C revelaram que o tratamento de impregnação com soluções de 5% e 10% em Paraloid B-72 introduziram modificações significativas no comportamento hídrico das amostras dos séc. 17 e 18 embora nos séc. 19 e 19-20 não se tenha verificado esta modificação. A modificação significativa observada no caso das amostras dos séc. 17 e 18 poderá estar relacionada com o tamanho dos poros (inspeção visual) ser superior nestes casos, o que facilita a penetração das soluções de tratamento, que são bastante viscosas, na rede porosa do corpo cerâmico.

Através da comparação dos resultados obtidos para as amostras do grupo C e as amostras do grupo B é possível concluir que a diminuição do número de tratamentos e a redução da concentração das soluções de polímero mantém ou mesmo melhora o comportamento hídrico.

As amostras do grupo C apresentam um aumento da tensão de fratura determinada em ensaios de flexão após o tratamento e também com o aumento da concentração de solução, no caso das amostras dos séc. 17, 19 e 19-20, não se verificando o mesmo no caso das amostras dos séc. 18 e 19. Sendo o corpo cerâmico destas amostras bastante heterogéneo e poroso, poderá levar a estes desvios do comportamento esperado. Neste sentido, é possível diminuir o número de tratamentos e da concentração da solução de impregnação sem modificar significativamente as propriedades mecânicas.

5.2. Sugestões para trabalho futuro

Os resultados apresentados neste trabalho com os produtos protetores aplicados ao tratamento em azulejos cerâmicos revelaram-se promissores quanto à sua aplicação na preservação de painéis em edifícios históricos e modernos. No futuro será desejável complementar este estudo, ampliando o conhecimento das modificações a nível das propriedades do azulejo após o tratamento de impregnação. Apresentam-se algumas sugestões de questões poderão ser exploradas:

- medição do ângulo de contato na superfície do azulejo que foi tratada. Esta medição é a maneira mais comum de medir a molhabilidade de uma superfície ou material. A molhabilidade é tanto maior quanto menor for o ângulo de contato ou a tensão superficial;

- ciclos térmicos de azulejos tratados (calor-gelo, chuva-frio). Estes ciclos permitem o estudo da capacidade de proteção dos produtos que foram usados na impregnação de azulejos. Ao serem usadas condições semelhantes às que o azulejo poderá estar sujeito, no ambiente

onde será aplicado, é possível estudar as alterações a nível das propriedades do material após estar exposto às intempéries;

- estudos de dessalinização. Estes estudos são de importância fundamental visto a contaminação com sais ser uma das principais razões de degradação de azulejos em Portugal;

- aplicação dos tratamentos estudados em azulejos antigos. A aplicação dos tratamentos estudados em azulejos antigos permite confirmar se os tratamentos são uma boa alternativa ao procedimento geralmente usado nos departamentos de conservação dos museus, em especial em azulejos degradados.

6. BIBLIOGRAFIA

1. J. M. Santos Simões, *Azulejaria em Portugal nos séculos XV e XVI*, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.
2. J. L. F. Antunes, *Caracterização de azulejos do século XVII. Estudos para a sua consolidação*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1992.
3. K. Dunbabin, *Mosaics of the Greek and Roman World*, Cambridge University Press, Oxford, 2001.
4. J. M. Santos Simões, *Estudos de Azulejaria*, Imprensa Nacional, Casa da Moeda, Lisboa, 2001.
5. www.instituto-camoes.pt/cvc/azulejos (acedido em Janeiro de 2013).
6. http://granadablog.net/tales_of_the_alhambra/index.php?chapter=3 (acedido em Janeiro de 2013).
7. J. M. Santos Simões, *Maioliche fiamminghe e spagnole in Portogallo*, Bolletino del Museo Internazionale del Ceramiche 2 (1946), pp. 50-53.
8. J. M. Santos Simões, *Azulejos in a Land of Many Colours*, The Connoisseur, Londres, 1956.
9. J. M. Santos Simões, *Tiles, A General History*, Faber and Faber, Londres, 1967.
10. A. Fagundes, *Manual Prático de Introdução à Cerâmica*. Lisboa. Edições Caminho, 1997.
11. K. Elert, G. Cultrone, C. R. Navarro, E. S. Pardo, *Durability of bricks used in the conservation of historic buildings – influence of composition and microstructure*, Journal of Cultural Heritage 4 (2003), pp. 91-99.
12. C. F. Gomes, *Argilas – O que são e para que servem*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
13. J. D. Dana, *Manual de Mineralogia*, Volume 2, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1974.
14. R. S. Carvalho, A. P. Carvalho, M. F. Vaz, *Studies of ceramic tiles attributed to Gabriel del Barco*, Archeometry 55 (2013), pp. 54-67.
15. J. G. Martins, A. P. Silva, *Materiais de Construção – Produtos cerâmicos*, 2ª edição, Porto, Universidade Fernando Pessoa, 2004.

- 16 L. A. F. Bauer, *Materiais de Construção*, 5ª edição, Volume II, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- 17 H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy – Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Elsevier, Amesterdão, 2007.
- 18 G. Cultrone, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, O. Cazalla, M. J. de la Torre, *Carbonate and silicate phase during ceramic firing*, *European Journal of Mineralogy* 13 (2001), pp. 621-634.
- 19 P. López-Arce, J. Garcia-Guinea, M. Gracia, J. Obis, *Bricks in in historical buildings of Toledo City: characterization and restoration*, *Materials Characterization* 50 (2003), pp. 59-68.
- 20 S. S. Ramos, F. B. Reig, J. V. G. Marco, A. D. Carbó, *Ancient Portuguese ceramic tiles (“azulejos”): characterization of the glaze and ceramic pigments*, *Journal of Nano Research* 8 (2009), pp. 79-88.
- 21 M. P. Riccardi, B. Messiga, P. Duminuco, *An approach to the dynamics of clay firing*, *Applied Clay Science* 15 (1999), pp. 393-409.
- 22 C. Rathossi, Y. Pontikes, *Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour*, *Journal of European Ceramic Society* 30 (2010), pp. 1841-1851.
- 23 B. Moroni, C. Conti, *Tecnological features of Renaissance pottery from Deruta (Umbria, Italy): An experimental study*, *Applied Clay Science* 33 (2006), pp. 230-246.
- 24 M. J. Trindade, M. I. Dias, J. Coroado, F. Rocha, *Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal*, *Applied Clay Science* 42 (2009), pp. 345-355.
- 25 T. A. B. C. Sanjad, R. S. Angélica, M. M. de Oliveira, W. A. M. Costa, *Caracterização mineralogical de azulejos de Salvador e Belém dos séculos XVI, XVII e XIX*, *Revista da Escola de Minas*, 57 (2004), pp. 255-260.
- 26 C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, *Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts*, *Ceramics International* 26 (2000), pp. 715-720.
- 27 A. Aras, *The change of phase composition of kaolinite- and illite-rich clay based ceramic bodies*, *Applied Clay Science* 24 (2004), pp. 257-269.
- 28 T. Peters, R. Iberg, *Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays*, *Ceramic Bulletin* 57 (1978), pp. 393-409.

-
- 29 <http://www.santanna.com.pt/> (acedido em Janeiro de 2013).
- 30 C. M. Constâncio, *Azulejos da Fábrica de Sant'Anna Ensaio de Impregnação com Paraloid B-72*, Relatório do Projecto Tecnológico I de Licenciatura em química Tecnológica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007.
- 31 L. C. Franco, *Azulejos da Fábrica de Sant'Anna Ensaio de Impregnação com Wacker e IN2210*, Relatório do Projecto Tecnológico I de Licenciatura em química Tecnológica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007.
- 32 C. A. Price, *Stone Conservation: An Overview on Current Research*, Santa Monica, The Getty Conservation Institute, 1996. Disponível em:
http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/stoneconservation_1st.pdf.
- 33 Y. P. Zurita, G. Cultrone, P. S. Castillo, E. Sebastián, F. C. Bolívar, *Microalgae associated with deteriorated stonework of the fountain of Bibatauín in Granada, Spain*, *International Biodeterioration & Biodegradation* 55 (2005), pp. 55-61.
- 34 J. D. Silvestre, J. de Brito, *Ceramic tiling inspection system*, *Construction and Building Materials* 23 (2009), pp. 653-668.
- 35 M. Sadat-Shojai, A. Ershad-Langroudi, *Polymeric Coatings for Protection of Historic Monuments: Opportunities and Challenges*, *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009), pp. 2535-2551.
- 36 J. M. Mimoso, *Levantamento em Obra de Patologias em Azulejos Históricos*, Relatório 22/2011-NPC, Lisboa, LNEC, 2011.
- 37 J. D. Silvestre, J. de Brito, *Ceramic tiling in building façades: Inspection and pathological characterization using an expert system*, *Construction and Building Materials* 25 (2011), pp. 1560-1571.
- 38 M. L. Coutinho, A. Z. Miller, S. Gutierrez-Patricio, M. Hernandez-Marine, A. Gomez-Bolea, M.A. Rogerio-Candelera, A.J.L. Philips, V. Jurado, C. Saiz-Jimenez, M.F. Macedo, *Microbial communities on deteriorated artistic tiles from Pena National Palace (Sintra, Portugal)*, *International Biodeterioration & Biodegradation* (2012) (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.05.028>).
- 39 T. P. Santos, M. F. Vaz, M. L. Pinto, A. P. Carvalho, *Porosity characterization of old Portuguese ceramic tiles*, *Construction and Building Materials* 28 (2012), pp. 104-110.
- 40 P. Pipilikaki, M. Beazi-Katsioti, *The assesement of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes*, *Construction and Building Materials* 23 (2009), pp. 1966-1970.

41 A. Klisińska-Kopaczka, R. Tišlovab, G. Adamskia, R. Kozłowski, *Pore structure of historic and repair Toman cement mortars to establish their compatibility*, Journal of Cultural Heritage 11 (2010), pp. 404-410.

42 S. Maria, *Methods for porosity measurements in lime-based mortars*, Construction and Building Materials 24 (2010), pp. 2572-2578.

43 K. Malaga-Starzec, U. Akesson, J.E. Lindqvist, B. Schouenborg, *Microscopic and macroscopic characterization of the porosity of marble as a function of temperature and impregnation*, Construction and Building Materials 20 (2006), pp. 939-947.

44 S. Dermitag, *The effect of using different polymer and cement based materials in pore filling on technical parameters of travertine stone*, Construction and Building Materials 23 (2009), pp. 522-530.

45 E. Molina, G. Cultrone, E. Sebastián, F. J. Alonso, L. Carrizo, J. Gisbert, et al., *The pore system of sedimentar rocks as a key factor in the durability of building materials*, Engineering Geology 118 (2001), pp. 113-127.

46 D. Benavente, M. A. Garcia del Cura, R. Fort, S. Ordonez, *Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength*, Engineering Geology 74 (2004), pp. 113–127.

47 J. E. Lindqvist, U. Akeson, K. Malaga, *Microstructure and funtional properties of rock materials*, Materials Characterization 58 (2007), pp. 1183-1188.

48 V. Cnudde, A. Cwirzen, B. Masschaele, P. J. S. Jacobs, *Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes*, Engineering Geology 103 (2009) pp. 76–83.

49 J. Hu, P. Stroeven, *Local porosity analysis of pore structure in cement paste*, Cement and Concrete Research 35 (2005), pp. 233–242.

50 C. Atzeni, G. Pia, U. Sanna, *A geometrical fractal model for the porosity and permeability of hydraulic cement pastes*, Construction and Building Materials 24 (2010), pp. 1843–1847.

51 E. Carretti, L. Dei, *Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest*, Progress in Organic Coatings 49 (2004), pp. 282–289.

52 M. Arandigoyen, J. I. Alvarez, *Pore structure and mechanical properties of cement-lime mortars*, Cement and Concrete Research 37 (2007), pp. 767–775.

53 Z. Sun, G. W. Scherer, *Pore size and shape in mortar by thermoporometry*, Cement and Concrete Research 40 (2010), pp. 740–751.

-
- 54 M. F. Vaz, J. Pires, A. P. Carvalho, *Effect of the impregnation treatment with Paraloid B-72 on the properties of old Portuguese ceramic tiles*, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008), pp. 269–276.
- 55 M. M. L. Carrott, J. L. F. Antunes, P. J. M. Carrott, *Characterization of the porosity of 18th century Portuguese decorative tiles*, *Characterization of Porous Materials IV, Proceedings of the International Symposium, Bath, United Kingdom, 1996*, pp. 689–695.
- 56 M. M. L. Carrott, J. L. F. Antunes, P. J. M. Carrott, *Evaluation of the porosity of ornamental glazed tiles by nitrogen adsorption*, *Proceedings of the 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Rhodes, Greece, 1997*, pp. 79–87.
- 57 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, San Diego, 1999.
- 58 K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), pp. 603-619.
- 59 J. Matejcek, B. Kolman, J. Dubsky, K. Neufuss, N. Hopkins, J. Zwick, *Alternative methods for determination of composition and porosity in abradable materials*, *Materials Characterization* 57 (2006), pp. 17–29.
- 60 K. Mergia, K. L. Stefanopoulos, N. Ordas, C. Garcia-Rosales, *A comparative study of the porosity of doped graphites by small angle neutron scattering, nitrogen adsorption and helium pycnometry*, *Microporous and Mesoporous Materials* 134 (2010), pp. 141–149.
- 61 C. Constâncio, L. Franco, A. Russo, C. Anjinho, J. Pires, M. F. Vaz, A. P. Carvalho, *Studies on Polymeric Conservation Treatments of Ceramic Tiles with Paraloid B-72 and Two Alkoxysilanes*, *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010), pp. 2833-2839.
- 62 S. Bracci, M. J. Melo, *Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid B72® applied on stone*, *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003), pp. 533-541.
- 63 M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering*, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006), pp. 3083-3096.
-

- 64 M. Camaiti, S. Bugani, E. Bernardi, L. Morselli, M. Matteini, *Effects of atmospheric NOx on biocalcarene coated with different conservation products*, Applied Geochemistry 22 (2007), pp. 1248-1254.
- 65 A. Tsakalof, P. Manoudis, I. Karapanagiotis, I. Chryssoulakis, C. Panayiotou, *Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments*, Journal of Cultural Heritage 8 (2007), pp. 69-72.
- 66 A. P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, *Stone Consolidation: The role of treatment procedures*, Journal of Cultural Heritage 9 (2008), pp. 38-53.
- 67 L. Toniolo, A. Paradisi, S. Goidanich, G. Pennati, *Mechanical behaviour of lime based mortars after surface consolidation*, Construction and Building Materials 25 (2011), pp. 1553-1559.
- 68 G. Cultrone, F. Madkour, *Evaluation of the effectiveness of treatment products in improving the quality of ceramics used in new and historical buildings*, Journal of Cultural Heritage (2012) (<http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2012.08.001>).
- 69 M. J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, T. Rivas, B. Silva, *Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants*, Journal of Non-Crystalline Solids 311 (2002), pp. 185-194.
- 70 M. J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, *Stress During Drying of Two Stone Consolidants Applied in Monumental Conservation*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 26 (2003), pp. 1227-1231.
- 71 E. Zendri, G. Biscontin, I. Nardini, S. Riato, *Characterization and reactivity of silicatic consolidants*, Construction and Building Materials 21 (2007), pp. 1098-1106.
- 72 A. Torrisi, *Evaluation of five fluorinated compounds as calcarenite protectives*, Journal of Cultural Heritage 9 (2008), pp. 135-145.
- 73 M. Licchelli, M. Malagodi, M. L. Weththimuni, C. Zanchi, *Water-repellent properties of fluoroelastomers on a very porous stone: Effect of the application procedure*, Progress in Organic Coatings 76 (2013), pp. 495-503.
- 74 S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson, *Formation of silica/epoxy hybrid network polymers*, Journal of Non-Crystalline Solids 315 (2003), pp. 197-205.
- 75 F. Hameed, B. Schillinger, A. Rohatsch, M. Zawisky, H. Rauch, *Investigations of stone consolidants by neutron imaging*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 605 (2009), pp. 150-153.

-
- 76 E. K. Kim, J. Won, J.-Y. Do, S. D. Kim, Y. S. Kang, *Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants*, *Journal of Cultural Heritage* 10 (2009), pp. 214–221.
- 77 J.-M. Tulliani, A. Formia, M. Sangermano, *Organic-inorganic material for the consolidation of plaster*, *Journal of Cultural Heritage* 12 (2011), pp. 364-371.
- 78 G. Borsoi, M. Tavares, R. Veiga, A. S. Silva, *Microstructural Characterization of Consolidant Products for Historical Renders: An Innovative Nanostructured Lime Dispersion and a More Traditional Ethyl Silicate Limewater Solution*, *Microscopy and Microanalysis* 18 (2012), pp. 1181-1189.
- 79 L. Dei, B. Salvadori, *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*, *Journal of Cultural Heritage* 7 (2006), pp. 110-115.
- 80 V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, *The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process*, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008), pp. 294-301.
- 81 M. J. Mosquera, D. M. de los Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro, *New Nanomaterials for Consolidating Stone*, *Langmuir* 24 (2008), pp. 2772-2778.
- 82 V. Daniele, G. Taglieri, *Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness*, *Journal of Cultural Heritage* 11 (2010), pp. 102-106.
- 83 P. López-Arce, L. S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M. E. Fernández-Valle, M. Álvarez de Buergo, R. Fort, *Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques*, *Materials Characterization* 61 (2010), pp. 168-184.
- 84 K. Matziaris, M. Stefanidou, G. Karagianni, *Impregnation and superhydrophobicity of coated porous low-fired clay building materials*, *Progress in Organic Coatings* 72 (2011), pp. 181-192.
- 85 C. Miliani, M. L. Velo-Simpson, G. W. Scherer, *Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on solegel properties and consolidation effectiveness*, *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007), pp. 1-6.
- 86 L. D'Arienzo, P. Scarfato, L. Incarnato, *New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone*, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008), pp. 253-260.
-

- 87 M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, S. Simon, P. Tomasin, P. A. Vigato, *Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylicsilicone mixtures*, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007), pp. 335-351.
- 88 http://www.talleresnorte.com.ar/pdf/pinturas/silanos/silane_guide.pdf (acedido em Dezembro de 2012).
- 89 J. R. Clifton, *Stone Consolidating Materials - A Status Report. Center for Building Technology, National Engineering Laboratory, National Bureau of Standards, NBS Technical Note 1118*, Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (DC), 1980.
- 90 P. Baglioni, R. Giorgi, L. Dei, *Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage*, *Comptes Rendus Chimie* 12 (2009), pp 61-69.
- 91 P. Baglioni, R. Giorgi, *Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage*, *Soft Matter* 2 (2006), pp. 293-303.
- 92 M. Ochi, R. Takahashi, A. Terauchi, *Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids*, *Polymer* 42 (2001), pp. 5151-5158.
- 93 M. R. Gizdavic-Nikolaidis, Z. D. Zujovic, N. R. Edmonds, C. J. Bolt, A. J. Easteal, *Spectroscopic characterization of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007), pp. 1598-1605.
- 94 M. R. Gizdavic-Nikolaidis, N. R. Edmonds, C. J. Bolt, A. J. Easteal, *Structure and properties of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers*, *Current Applied Physics* 8 (2008), pp. 300-303.
- 95 S. S. Pathak, A. S. Khanna, T. J. M. Sinha, *HMMM cured corrosion resistance waterborne ormosil coating for aluminum alloy*, *Progress in Organic Coatings* 60 (2007), pp. 211-218.
- 96 S. S. Pathak, A. S. Khanna, *Synthesis and performance evaluation of environmentally compliant epoxysilane coatings for aluminum alloy*, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008), pp. 409-416.
- 97 E. K. Kim, J. Won, J.-Y. Do, S. D. Kim, Y. S. Kang, *Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants*, *Journal of Cultural Heritage* 10 (2009), pp. 214-221.

- 98 A. J. Vreugdenhil, V. J. Gelling, M. E. Woods, J. R. Schmelz, B. P. Enderson, *The role of crosslinkers in epoxy–amine crosslinked silicon sol–gel barrier protection coatings*, *Thin Solid Films* 517 (2008), pp. 538-543.
- 99 K. H. Wu, M. C. Li, C. C. Yang, G. P. Wang, *Domain size and thermal stability of amine-cured hybrid films as corrosion resistance treatments for aluminum alloy*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006), pp. 2897-2904.
- 100 <http://www.sosazulejo.com/> (acedido em Janeiro de 2013).
- 101 <http://azulejar.web.ua.pt/index.html> (acedido em Janeiro de 2013).
- 102 <http://redeazulejo.fl.ul.pt/default.aspx> (acedido em Janeiro de 2013).
- 103 S. S. Guilherme, *As superfícies arquitectónicas de Évora. O esgrafito: contributos para a sua salvaguarda*, Tese de mestrado, Universidade de Évora, Évora, 2006.
- 104 M. A. S. Noites, *O azulejo e a imagem urbana no centro histórico do Porto. Patologia e propostas de conservação*, Tese de Mestrado, Universidade de Évora, Évora, 2007.
- 105 C. S. S. Valente, *Conservação de fachadas azulejadas em Ovar: comportamento face à água*, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- 106 S. C. de Almeida, *Caracterização material e conservação e restauro de um painel de azulejos do séc. XVII do Ecomuseu do Seixal, Portugal*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.
- 107 M. M. G. Rocha, *Intervenção de Conservação e Restauro da Capela-mor da Igreja de Nossa Senhora da Purificação, Bucelas – Critérios e problemáticas de intervenção*, Tese de Mestrado, Escola Superior de Artes Decorativas da Fundação Ricardo Espírito Santo Silva, Lisboa, 2011.
- 108 A. Russo, *Ensaio de impregnação de Azulejos da Fábrica de Sant’Anna com Paraloid B-72 e Silres BS1001*, Relatório do Projecto Tecnológico I de Licenciatura em química Tecnológica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007.
- 109 A. Velosa, M. R. Veiga, G. Martins, *Water behavior of old and new tiles. A contribution towards the conservation of ceramic façades*, XII DBMC – 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components, 12-15 April 2011, Universidade do Porto, ISBN 978-972-752-132-6, vol II, pp. 779-786.
- 110 S. Botas, R. Veiga, A. Velosa, *Reparação de fachadas azulejadas com interesse histórico - Caracterização dos azulejos*, 4^o Encontro sobre patologia e reabilitação de edifícios - PATORREB 2012, Santiago de Compostela, 2012,.

111 L. F. Antunes, M. O. Figueiredo, J. Costa Pessoa, M. Amaral Fortes, *Characterization of Ancient 17th century tiles*, Proceedings of the International Symposium "The Ceramics Heritage" do World Ceramics Congress and Forum of New Materials, Florença, 1994, Ed. Techna 1995, pp. 653-660.

112 M. M. L. Ribeiro Carrott, João L. F. Antunes, P. J. M. Carrott, *Caracterização da porosidade de azulejos antigos*, Actas da XX Reunion Ibérica de Adsorción, Universidad de Cantabria, Santander, 1995, pp. 107-112.

113 J. L. F. Antunes, D. Tavares, *The removal and replacing of architectural glazed tiles - azulejos. A case study*, "El Estúdio y la Conservación de la Cerámica Decorada en Arquitectura", ICCROM, Roma, 2003, pp. 22-27.

114 M. T. Mendes, J. L. F. Antunes, J. Coroado, *Conservation and restoration of glazed tiles. A study of setting mortars*, HMC08 1st Historical Mortars Conference, LNEC, Lisboa, 2008, CD.

115 M. T. Mendes, J. L. F. Antunes, *Decaying and conservation of glazed ceramic panels*, Conservation of Glazed Ceramic Tiles, Research and Practice, LNEC, Lisboa, 2009, CD.

116 S. Pereira, S. Coentro, A. S. Silva, V. S. F. Muralha, J. M. Mimoso, *Physical-Chemical Characterization of Historical Portuguese Tiles (production and decay)*, IX Congresso Ibérico de Arqueometria, Lisboa, 2011.

117 J. M. Mimoso, A. S. Silva, S. Coentro, *Studying the cracking system in 17-18th century Portuguese Azulejos with SEM*, SEM2010, SEM and Microanalysis in the Study of Historical Technology, Materials and Conservation, London, 2010.

118 J. M. Mimoso, A. S. Silva, M. Abreu, D. Costa, T. D. Gonçalves, S. Coentro, *Decay of historic azulejos in Portugal: an assesment of research needs*, Proceedings of the International Seminar on Conservation of Glazed Tiles, LNEC, Lisboa, 2009.

119 S. Coentro, J. Mimoso, A. Santos Silva *Investigação da Interface vidrado/chacota em azulejos histórico*, Relatório do Plano de Investigação Programada do LNEC, Relatório 27/2010, LNEC, 2010.

120 S. Pereira, J. M. Mimoso, A. S. Silva, *Physico-chemical characterization of historic Portuguese tiles*, Relatório 23/2010 DM, LNEC, 2011.

121 J. Mimoso, S. Pereira, A. S. Silva, *A research on manufacturing defects and decay by glaze loss in historical Portuguese azulejos*, Relatório 24/2010, LNEC, 2011.

-
- 122 J. M. Mimoso, S. Pereira, *Sobre a degradação física dos azulejos de fachada em Lisboa*, Relatório 303/2011-NPC, LNEC, 2011.
- 123 J. C. Pessoa, J. L. F. Antunes, M. O. Figueiredo, M. Amaral Fortes, *Removal and Analysis of Soluble Salts from Ancient Tiles*, *Studies in Conservation* 41 (1996), pp. 153-160.
- 124 D. Tavares, J. L. F. Antunes, *Igreja de Nossa Senhora das Salas (Sines) – conservação e restauro dos revestimentos de azulejos*, *Património Estudos* nº 4, IPPAR (2003), pp. 116-121.
- 125 A. Russo, M. R. Veiga, M. F. Vaz, A. P. Carvalho, *Effect of the conservation treatment of historical ceramic tiles on the tensile adhesion strength*, *International Journal of Architectural Heritage* 5 (2011), pp. 241-250.
- 126 M. I. Prudêncio, M. A. S. Pereira, J. G. Marques, M. I. Dias, L. Esteves, C. I. Burbidge, M. J. Trindade, M. B. Albuquerque, *Neutron tomography for the assessment of consolidant impregnation efficiency in Portuguese glazed tiles (16th and 18th centuries)*, *Journal of Archeological Science* 39 (2012), pp. 964-969.
- 127 D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis (6th Edition)*, Thomson Brooks/Cole, Belmont, 2007.
- 128 B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, 1956.
- 129 B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications Inc., New York, 1990.
- 130 <http://www.icdd.com/resources/tutorials/pdf/HowtoAnalyzeMinerals-Fundamentals.pdf> (acedido em Fevereiro de 2013).
- 131 <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf> (acedido em Fevereiro de 2013).
- 132 <http://ehs.columbia.edu/News%20Letter/Images/x-ray-diff.gif> (acedido em Fevereiro de 2013).
- 133 G. M. Barrow, *Físico-Química*, 4^a Edição, Editora Reverté, Ltda, Rio de Janeiro, 1983.
- 134 S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. Teller, *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940), pp. 1723-1732.
- 135 J. Choma, M. Jaroniec, *Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms* em T. J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, New York, 2006, pp. 106-158.
-

6. Bibliografia

- 136 F. Schüth, K. Sing, K. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- 137 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Society 60 (1938), pp. 309-319.
- 138 S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2ª Edição, Academic Press, Londres, 1982.
- 139 British Standard BS 2955, *Glossary of Items Relating to Particle Technology*, London, 1991.
- 140 ASTM D3766-08, *Standard Terminology Relating to Catalyst and Catalysis*, West Conshohocken, 2003.
- 141 P. A. Webb, *Volume and Density Determinations for Particle Technologists*, Micromeritics Instrument Corp., 2001.
- 142 http://www.quantachrome.com/articles_pdf/role_of_porosity.pdf (acedido a Janeiro de 2013).
- 143 S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- 144 H. E. Exner, Qualitative and Quantitative Surface Microscopy, em *Physical Metallurgy*, 3ª Edição, R.W. Cahn e P. Haasen (editores), Amesterdão, 1983.
- 145 H. E. Exner, Scanning Electron Microscopy, em *Metals Handbook – Metallography and Microstructures*, 9ª edição, American Society for Metals, Ohio, 1985.
- 146 P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, *Electron Mycroscopy and Analysis*, 2ª Edição, London, Taylor and Francis, 1992.
- 147 C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Manning Publications Co., Greenwich, 1992.
- 148 G. H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, Springer, Berlim, 2008.
- 149 UNI 10921/2001. Materiali lapidei natural ed artificiali. Prodotti idrorepellenti – Applicazione su provini e determinazione in laboratorio delle loro caratteristiche (2001).
- 150 B. Wang, Z. Fang, *Water absorption and measurement of the mass diffusivity in porous media*, International Journal of Heat and Mass Transfer 31 (1988), pp. 251-257.

-
- 151 M. Raimondo, M. Dondi, D. Gardini, G. Guarini, F. Mazzanti, *Predicting the initial rate of water absorption in clay bricks*, Construction and Building Materials 23 (2009), pp. 2623-2630.
- 152 C. Hall, W. D. Hoff, *Water Transport In Brick, Stone and Concrete*, Spoon Press, London, 2002.
- 153 C. De Las Cuevas, *Pore structure characterization in rock salt*, Engineering Geology 47 (1997), pp. 17-30.
- 154 M. Dondi, P. Principi, M. Raimondo, G. Zanarini, *Water vapour permeability of clay bricks*, Construction and Building Materials 17 (2003), pp. 253-258.
- 155 M. J. Mosquera, D. Benítez, S. H. Perry, *Pore structure in mortars applied on stone restoration: Effect on properties relevant to decay of granite buildings*, Cement and Concrete Research 32 (2002), pp. 1883-1888.
- 156 E. Sassoni, E. Franzoni, B. Pigino, G. W. Scherer, S. Naidu, *Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: comparison with a TEOS-based consolidant*, Journal of Cultural Heritage 14 (2013), pp. e103-e108.
- 157 P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, Z. Agioutantis, S. Maurigiannakis, D. Korakaki, *A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents*, Progress in Organic Coatings 62 (2008), pp. 49-60.
- 158 T. Rivas, B. Prieto, B. Silva, *Permeability to water vapour in granitic rocks. Application to the study of deleterious effects of conservation treatments*, Buildings and Environment 36 (2001), pp. 239-246.
- 159 Doc. Normal 21/85. Alterazioni dei material Lapidei e Trattamenti Conservativi (1985).
- 160 ASTM E96-90. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials (1990).
- 161 DIN 52615. Bestimmung der Wasserdampf-durchlässigkeit von Bau-und Dämmstoffen (1987).
- 162 BS EN 1015-19:1999. Methods of test for mortar for masonry. Determination of water vapour permeability of hardened rendering and plastering mortars (1999).
- 163 Ficha de ensaio Pa 17, *Revestimentos com Base em Ligantes Sintéticos – Determinação da Permeabilidade ao Vapor de Água*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

164 W. D. Callister Jr., D. G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engeneering: An Integrated Aproach*, 5^a Edição, John Wiley Sons, Inc, New York, 2001.

165 J. M. Hodgkinson, *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*, Woodhead Publishing Ltd, Boca Raton, 2000.

166 F. P. Beer, E. R. Johnston, Jr, J. T. DeWolf, *Mechanics of Materials*, 3^a Edição, McGraw-Hill, New York, 2001.

167 M. Kutz, *Handbook of Materials Selection*, John Wiley & Sons, New York, 2002.

168 EN 1348. Adhesives for tiles – determination of tensile adhesion strength for cementitious adhesives (1997).

169 R. Lacombe, *Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice*, CRC Press, Boca Raton, 2006.

170 I. Flores-Colen, J. Brito, F. Branco, *Avaliação in-situ da aderência de materiais de revestimento*, 2^o Congresso Nacional de Argamassas de Construção, Lisboa, Portugal, 2007.

171 A. Benhammou, Y. El Hafiane, L. Nibou, A.Yaacoubi, J. Soro, A. Smith, J. P. Bonnet, B. Tanouti, *Mechanical behaviour and ultrasonic non-destructive characterization of elastic properties of cordierite-based ceramics*, *Ceramics International* 39 (2013), pp. 21-27.

172 E. Eren, S. Kurama, I. Solodov, *Characterization of porosity and defect imaging in ceramic tile using ultrasonic inspections*, *Ceramics International* 38 (2012), pp. 2145-2151.

173 A. Benouis, A. Grini, *Estimation of concrete's porosity by ultrasounds*, *Seventh International Conference on Materials Sciences*, *Physics Procedia* 21 (2011), pp. 53-58.

174 M. Goueygou, Z. Lafhaj, F. Soltani, *Assessment of porosity of mortar using ultrasonic Rayleigh waves*, *NDT&E International* 42 (2009), pp. 353-360.

175 Z. Lafhaj, M. Goueygou, *Experimental study on sound and damaged mortar: Variation of ultrasonic parameters with porosity*, *Construction and Building Materials* 23 (2009), pp. 953-958.

176 G. Vasconcelos, P. B. Lourenço, C. A. S. Alves, J. Pamplona, *Ultrasonic evaluation of the physical and menchanical properties of granites*, *Ultrasonics* 48 (2008), pp. 453-466.

177 M. Romagnoli, M. Burani, G. Tari, J. M. F. Ferreira, *A non-destructive method to assess delamination of ceramic tiles*, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), pp. 1631-1636.

-
- 178 Z. Lafhaj, M. Goueygou, A. Djerbi, M. Zaczmarek, *Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content*, Cement and Concrete Research 36 (2006), pp. 625-633.
- 179 L. Vergara, R. Miralles, J. Gosálbez, F. J. Juanes, L. G. Ullate, J. J. Anaya, M. G. Hernández, M. A. G. Izquierdo, *NDE ultrasonic methods to characterize the porosity of mortar*, NDT&E International 34 (2001), pp. 557-562.
- 180 T. Shibata, M. Ishihara, *Ultrasonic signal characteristics by pulse-echo technique and mechanical strength of grafite materials with porous structure*, Nuclear Engineering and Design 203 (2001), pp. 133-141.
- 181 L.-S. Chang, T.H. Chuang, W. J. Wei, *Characterization of alumina ceramics by ultrasonic testing*, Materials Characterization 45 (2000), pp. 221-226.
- 182 http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/cc_ut_index.htm (acedido em Janeiro de 2013).
- 183 J. H. Bungey, S. G. Millard, M. G. Grantham, *Testing of Concrete In Structures*, 4ª Edição, Taylor & Francis, London and New York, 2006.
- 184 C. Chen, *Ultrasonic and Advanced Methods for Nondestructive Testing and Material Characterization*, London and New Jersey, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2007.
- 185 *Guidebook on non-destructive testing of concrete structures* (http://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/tcs-17_web.pdf) (acedido em Janeiro de 2013).
- 186 D. R. Andrews, "Ultrasonics and Acoustics" em *Encyclopedia of Physical Science and Technology: Measurements, Techniques, and Instrumentation (3rd Edition)*, Academic Press, San Diego, 2002.
- 187 BS 1881: Part 203. Recommendations for Measurement of Ultrasonic Pulse Velocity Through Concrete (1986).
- 188 Software Sigma Scan. www.systat.com.
- 189 L. Greenspan, *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*, Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry 81A (1977), pp. 89-96.
- 190 EN 1015-2. Methods of test for mortar for masonry - Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars (1998).

6. Bibliografia

- 191 EN 1015-3. Methods of test for mortar for masonry - Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars (1999).
- 192 A. V. Serra e Sousa, V. Peixoto de Freitas, R. Mendes da Silva, *Manual de Aplicação de Revestimentos Cerâmicos*, Coimbra, Associação Portuguesa da Indústria de Cerâmica, 2003.
- 193 R. L. Coble, W. D. Kingery, *Effect of porosity on physical properties of sintered alumina*, Journal of the American Ceramic Society 39 (1956), pp. 377–385.
- 194 M. G. Hernández, J. J. Anaya, T. Sanchez, I. Segura, *Porosity estimation of aged mortar using a micromechanical model*, Ultrasonics 44 (2006), pp. e1007-e1011.
- 195 Z. Lafhaj, M. Goueygou, *Experimental study on sound and damaged mortar. Variation of ultrasonic parameters with porosity*, Construction and Building Materials 23 (2009), pp. 953–958.
- 196 M.R. Veiga, A. Santos Silva, J. Aguiar, and F. Carvalho. 2001. *Methodologies for characterization and repair of mortars of ancient buildings*. Em Proceedings of the International Seminar Historical Constructions, editores: P. B. Lourenço, P. Roca, pp. 353–362, Guimarães, Portugal. November 7–9, 2001, Universidade do Minho.
- 197 G. M. Revel, *Measurement of the Apparent Density of Green Ceramic Tiles by a Non-contact Ultrasonic Method*, Experimental Mechanics 47 (2007), pp. 637–648.

7. ANEXOS

LISTA DE FIGURAS DOS ANEXOS

Figura 7.1. Curvas de absorção de água referentes às amostras tratadas com alcoxisilanos (as curvas demonstram o comportamento médio das amostras tratadas).212

LISTA DE TABELAS DOS ANEXOS

Tabela 7.1. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do grupo A.	173
Tabela 7.2. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-1a do grupo A.	174
Tabela 7.3. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-1b do grupo A.	174
Tabela 7.4. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-1c do grupo A.	175
Tabela 7.5. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-5a do grupo A.	175
Tabela 7.6. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-5b do grupo A.	176
Tabela 7.7. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-5c do grupo A.	176
Tabela 7.8. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-10a do grupo A.	177
Tabela 7.9. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-10b do grupo A.	177
Tabela 7.10. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-10c do grupo A.	178
Tabela 7.11. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-1a do grupo A.	178
Tabela 7.13. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-1b do grupo A.	179
Tabela 7.14. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-1c do grupo A.	179
Tabela 7.15. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-5a do grupo A.	180
Tabela 7.16. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-5b do grupo A.	180
Tabela 7.17. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-5c do grupo A.	181
Tabela 7.18. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-10a do grupo A.	181
Tabela 7.19. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-10b do grupo A.	182
Tabela 7.20. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-10c do grupo A.	182
Tabela 7.21. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5-30a do grupo A.	183
Tabela 7.22. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5-30b do grupo A.	183
Tabela 7.23. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5-30c do grupo A.	184
Tabela 7.24. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5a do grupo A.	184
Tabela 7.25. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5b do grupo A.	185

Tabela 7.26. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5c do grupo A.	185
Tabela 7.27. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1-30a do grupo A.	186
Tabela 2.28. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1-30b do grupo A.	186
Tabela 7.29. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1-30c do grupo A.	187
Tabela 7.30. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1a do grupo A.	187
Tabela 7.31. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1b do grupo A.	188
Tabela 7.32. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1c do grupo A.	188
Tabela 7.33. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-30a do grupo A.	189
Tabela 7.34. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-30b do grupo A.	189
Tabela 7.35. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-30c do grupo A.	190
Tabela 7.36. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5a do grupo A.	190
Tabela 7.37. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5b do grupo A.	191
Tabela 7.38. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5c do grupo A.	191
Tabela 7.39. Dados da absorção capilar de água da amostra TGV-a do grupo A.	192
Tabela 7.40. Dados da absorção capilar de água da amostra TGV-b do grupo A.	192
Tabela 7.41. Dados da absorção capilar de água da amostra TGV-c do grupo A.	193
Tabela 7.42. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-5a do grupo A.	193
Tabela 7.43. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-5b do grupo A.	194
Tabela 7.44. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-5c do grupo A.	194
Tabela 7.45. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-10a do grupo A.	195
Tabela 7.46. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-10b do grupo A.	195
Tabela 7.47. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-10c do grupo A.	196
Tabela 7.48. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-15a do grupo A.	196
Tabela 7.49. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-15b do grupo A.	197
Tabela 7.50. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-15c do grupo A.	197
Tabela 7.51. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-115a do grupo A.	198
Tabela 7.52. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-115b do grupo A.	198
Tabela 7.53. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-115c do grupo A.	199
Tabela 7.54. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-30a do grupo A.	199
Tabela 7.55. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-30b do grupo A.	200
Tabela 7.56. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-30c do grupo A.	200

Tabela 7.57. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-180a do grupo A.	201
Tabela 7.58. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-180b do grupo A.	201
Tabela 7.59. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-180c do grupo A.	202
Tabela 7.60. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10a do grupo A.	202
Tabela 7.61. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10b do grupo A.	203
Tabela 7.62. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10c do grupo A.	203
Tabela 7.63. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10d do grupo A.	204
Tabela 7.64. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30a do grupo A.	204
Tabela 7.65. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30b do grupo A.	205
Tabela 7.66. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30c do grupo A.	205
Tabela 7.67. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30d do grupo A.	206
Tabela 7.68. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do séc. 17 do grupo C. ...	206
Tabela 7.69. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do séc. 18 do grupo C. ...	207
Tabela 7.70. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do séc. 19 do grupo C. ...	207
Tabela 7.71. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-17 do grupo C.	208
Tabela 7.72. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-18 do grupo C.	208
Tabela 7.73. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-19 do grupo C.	209
Tabela 7.74. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-19-20 do grupo C.	209
Tabela 7.75. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-17 do grupo C.	210
Tabela 7.76. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-18 do grupo C.	210
Tabela 7.77. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-19 do grupo C.	211
Tabela 7.78. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-19-20 do grupo C.	211
Tabela 7.79. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 16 do grupo B.	212
Tabela 7.80. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras do séc. 16 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.	213
Tabela 7.81. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 17 do grupo B.	214
Tabela 7.82. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras do séc. 17 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.	215
Tabela 7.83. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 18 do grupo B.	216

7. Anexos

Tabela 7.84. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras do séc. 18 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.	217
Tabela 7.85. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 19-20 do grupo B.	218
Tabela 7.86. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras do séc. 19-20 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.	219
Tabela 7.87. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 20 do grupo B.	220
Tabela 7.88. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras do séc. 20 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.	221

Tabela 7.1. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
5	49.7317	470	53.3253
10	49.8564	500	53.4686
15	49.9631	560	53.8236
20	50.0716	620	54.0472
25	50.1608	680	54.2696
30	50.2750	740	54.4762
35	50.3797	800	54.6651
40	50.4127	860	54.8434
45	50.4493	920	54.9964
50	50.5119	980	55.1656
55	50.5757	1040	55.2729
60	50.6284	1100	55.3865
70	50.7213	1160	55.4885
80	50.8095	1220	55.5729
90	50.9040	1280	55.6702
100	50.9988	1340	55.7151
110	51.0791	1400	55.7715
120	51.1673	1460	55.8198
135	51.2794	1520	55.8707
150	51.4038	1580	55.9018
165	51.5358	1640	55.9278
180	51.6750	1700	55.9486
195	51.7289	1760	55.9692
210	51.8278	1820	55.9854
225	51.9293	7220	56.1491
240	52.0210	86400	56.6362
255	52.1224		
270	52.2159		
285	52.3120		
300	52.4136		
330	52.5749		
360	52.7324		
390	52.8872		
410	53.0337		
440	53.1822		

Tabela 7.2. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-1a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.0558	150	51.0656
20	51.0577	160	51.0735
30	51.0568	170	51.0661
40	51.0605	180	51.0668
50	51.0565	190	51.0680
60	51.0660	200	51.0667
70	51.0670	260	51.0684
80	51.0680	320	51.0670
90	51.0666	380	51.0673
100	51.0635	3600	51.0825
110	51.0631	86400	51.2955
120	51.0680		
130	51.0695		
140	51.0669		

Tabela 7.3. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-1b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	48.0778	150	48.0959
20	48.0800	160	48.0951
30	48.0878	180	48.0964
40	48.0940	240	48.1032
50	48.0941	300	48.0983
60	48.0944	600	48.1100
70	48.0915	900	48.1135
80	48.0950	1400	48.1198
90	48.0920	2000	48.1330
100	48.0946	2600	48.1265
110	48.0927	86400	48.7478
120	48.0940		
130	48.0946		
140	48.0975		

Tabela 7.4. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-1c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	49.0336	150	49.0728
20	49.0467	160	49.0744
30	49.0528	180	49.0778
40	49.0530	240	49.0779
50	49.0525	300	49.0798
60	49.0565	600	49.0956
70	49.0557	900	49.0995
80	49.0601	1400	49.1115
90	49.0613	2000	49.1186
100	49.0632	2600	49.1304
110	49.0592	13400	49.3140
120	49.0677	86400	49.8890
130	49.0656		
140	49.0642		

Tabela 7.5. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-5a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	49.7941	200	49.8068
20	49.7992	300	49.8097
30	49.8009	360	49.8164
40	49.8064	660	49.8307
50	49.8013	960	49.8166
60	49.8019	1260	49.8216
70	49.7984	1560	49.8296
80	49.7994	2160	49.8372
90	49.8054	2760	49.8408
100	49.8040	3360	49.8409
110	49.8063	4560	49.8499
120	49.8155	5760	49.8498
130	49.8025	11160	49.8740
140	49.8040	20160	49.9263
150	49.8078	86400	50.2288
160	49.8101		
180	49.8057		

Tabela 7.6. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-5b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	47.9992	150	48.0131
20	48.0027	160	48.0147
30	48.0085	180	48.0177
40	48.0087	240	48.0185
50	48.0091	300	48.0159
60	48.0158	600	48.0167
70	48.0102	900	48.0201
80	48.0092	1400	48.0225
90	48.0192	2000	48.0246
100	48.0130	2600	48.0239
110	48.0162	15000	48.0386
120	48.0178	86400	48.0862
130	48.0138		
140	48.0178		

Tabela 7.7. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-5c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	47.9862	150	48.0068
20	47.9813	160	48.0023
30	47.9842	180	48.0005
40	47.9858	240	48.0137
50	48.0004	300	48.0139
60	47.9858	600	48.0149
70	47.9991	900	48.0196
80	47.9992	1400	48.0160
90	48.0014	2000	48.0175
100	48.0027	2600	48.0239
110	48.0030	13400	48.0440
120	48.0047	86400	48.0466
130	48.0053		
140	48.0010		

Tabela 7.8. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-10a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.3556	300	50.3667
20	50.3642	500	50.3680
30	50.3614	800	50.3658
40	50.3608	1400	50.3684
60	50.3638	3800	50.3820
70	50.3628	8600	50.3875
80	50.3632	14000	50.4050
90	50.3659	23000	50.4248
100	50.3692	28400	50.4327
110	50.3624	30200	50.4332
120	50.3644	32000	50.4370
150	50.3634	86400	50.5213
180	50.3630		
210	50.3641		

Tabela 7.9. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-10b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	25.2694	150	25.2784
20	25.2699	160	25.2770
30	25.2716	170	25.2792
40	25.2720	180	25.2784
50	25.2724	190	25.2792
60	25.2713	200	25.2786
70	25.2769	800	25.2797
80	25.2739	1400	25.2880
90	25.2761	2000	25.3010
100	25.2737	2600	25.3070
110	25.2749	13400	25.4438
120	25.2740	86400	25.7270
130	25.2754		
140	25.2758		

Tabela 7.10. Dados da absorção capilar de água da amostra E2046-10c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	26.8004	150	26.8155
20	26.8042	160	26.8114
30	26.8065	170	26.8139
40	26.8094	180	26.8122
50	26.8122	200	26.8140
60	26.8092	230	26.8178
70	26.8118	260	26.8146
80	26.8116	86400	27.0494
90	26.8106		
100	26.8110		
110	26.8092		
120	26.8114		
130	26.8086		
140	26.8091		

Tabela 7.11. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-1a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	48.8963	190	48.9685
20	48.9075	200	48.9763
30	48.9106	260	48.9824
40	48.9158	320	48.9953
50	48.9215	380	49.0109
60	48.9253	440	49.0210
70	48.9334	500	49.0259
80	48.9348	560	49.0295
90	48.9415	620	49.0395
100	48.9447	680	49.0453
110	48.9481	740	49.0526
120	48.9465	800	49.0641
130	48.9535	1100	49.1197
140	48.9540	1400	49.1422
150	48.9557	1700	49.1647
160	48.9654	2000	49.1938
170	48.9662	2300	49.2175
180	48.9668	86400	51.7675

Tabela 7.13. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-1b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	48.0778	150	48.0959
20	48.0800	160	48.0951
30	48.0878	180	48.0964
40	48.0940	240	48.1032
50	48.0941	300	48.0983
60	48.0944	600	48.1100
70	48.0915	900	48.1135
80	48.0950	1400	48.1198
90	48.0920	2000	48.1330
100	48.0946	2600	48.1265
110	48.0927	86400	55.3693
120	48.0940		
130	48.0946		
140	48.0975		

Tabela 7.14. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-1c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	48.7673	150	48.8038
20	48.7718	160	48.8056
30	48.7752	180	48.8176
40	48.7805	240	48.8185
50	48.7798	300	48.8270
60	48.7858	600	48.8561
70	48.7838	900	48.8846
80	48.7923	1400	48.9326
90	48.7935	2000	48.9849
100	48.7989	2600	49.0324
110	48.8024	15000	49.9915
120	48.8031	86400	52.5083
130	48.8050		
140	48.7980		

Tabela 7.15. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-5a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	47.6263	200	47.6512
20	47.6509	300	47.6508
30	47.6491	360	47.6695
40	47.6516	660	47.6612
50	47.6530	960	47.7010
60	47.6528	1260	47.6653
70	47.6596	1560	47.6789
80	47.6486	2160	47.6702
90	47.6526	2760	47.6781
100	47.6547	3360	47.6760
110	47.6556	4560	47.6858
120	47.6511	5760	47.6857
130	47.6596	11160	47.6889
140	47.6565	20160	47.6928
150	47.6580	86400	47.7090
160	47.6510		
180	47.6512		

Tabela 7.16. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-5b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.5105	150	50.5240
20	50.5180	160	50.5257
30	50.5163	180	50.5253
40	50.5198	240	50.5327
50	50.5239	300	50.5315
60	50.5201	600	50.5351
70	50.5185	900	50.5346
80	50.5196	1400	50.5350
90	50.5252	2000	50.5360
100	50.5268	2600	50.5386
110	50.5271	15000	50.5575
120	50.5247	86400	50.6486
130	50.5239		
140	50.5234		

Tabela 7.17. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-5c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.5165	150	50.5295
20	50.5118	160	50.5270
30	50.5158	180	50.5327
40	50.5140	240	50.5275
50	50.5160	300	50.5325
60	50.5204	600	50.5272
70	50.5285	900	50.5370
80	50.5237	1400	50.5374
90	50.5245	2000	50.5380
100	50.5265	2600	50.5386
110	50.5293	13400	50.5673
120	50.5230	86400	50.6052
130	50.5290		
140	50.5298		

Tabela 7.18. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-10a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	47.6439	210	47.6626
20	47.6467	300	47.6643
30	47.6471	500	47.6703
40	47.6487	800	47.6693
50	47.6484	1400	47.6727
60	47.6512	2000	47.6729
70	47.6505	12200	47.7145
80	47.6573	14000	47.7220
90	47.6564	15800	47.7298
100	47.6591	17600	47.7304
110	47.6537	26600	47.7590
120	47.6560	28400	47.7655
150	47.6584	86400	48.0644
180	47.6593		

Tabela 7.19. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-10b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	23.2741	150	23.2817
20	23.2752	160	23.2833
30	23.2771	170	23.2841
40	23.2777	180	23.2835
50	23.2795	190	23.2856
60	23.2795	200	23.2848
70	23.2773	800	23.2944
80	23.2794	1400	23.3186
90	23.2809	2000	23.3324
100	23.2766	2600	23.3450
110	23.2806	13400	23.5254
120	23.2801	86400	23.8622
130	23.2833		
140	23.2810		

Tabela 7.20. Dados da absorção capilar de água da amostra E4067-10c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	27.4020	150	27.4203
20	27.4094	160	27.4217
30	27.4112	170	27.4222
40	27.4109	180	27.4221
50	27.4116	200	27.4241
60	27.4124	230	27.4249
70	27.4130	260	27.4278
80	27.4147	86400	28.7541
90	27.4167		
100	27.4170		
110	27.4172		
120	27.4179		
130	27.4192		
140	27.4180		

Tabela 7.21. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5-30a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.4497	300	51.6148
20	50.5254	360	51.7763
30	50.5917	420	51.9309
40	50.6538	480	52.0899
50	50.7165	540	52.2351
60	50.7749	2700	55.0314
70	50.8435	5100	56.3895
80	50.8800	10500	57.0014
90	50.9229	17700	57.0833
100	50.9662	86400	57.4389
110	51.0091		
120	51.0511		
150	51.1478		
180	51.2460		
210	51.3399		

Tabela 7.22. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5-30b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	31.7364	300	32.4670
20	31.7818	360	32.5758
30	31.8245	420	32.6755
40	31.8657	480	32.7714
50	31.9012	540	32.8653
60	31.9359	2700	35.0416
70	31.9696	6300	35.6839
80	31.9982	77400	36.0564
90	32.0279	83800	36.0583
100	32.0520	86400	36.0652
110	32.0777		
120	32.1014		
150	32.1680		
180	32.2286		
210	32.2898		

Tabela 7.23. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5-30c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	18.9036	300	19.1496
20	18.9207	360	19.1802
30	18.9364	420	19.2112
40	18.9516	480	19.2484
50	18.9672	540	19.2805
60	18.9806	2700	19.9533
70	18.9949	4500	20.2606
80	19.0055	17280	21.2733
90	19.0138	80100	24.4824
100	19.0231	86400	21.4918
110	19.0302		
120	19.0397		
150	19.0596		
180	19.0788		
210	19.0990		

Tabela 7.24. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	49.0785	300	49.5594
20	49.1124	360	49.6230
30	49.1436	420	49.6568
40	49.1760	480	49.7080
50	49.2016	540	49.7568
60	49.2300	2700	51.4028
70	49.2590	4500	51.9842
80	49.2748	15200	55.1457
90	49.2973	18800	55.2704
100	49.3125	86400	55.6578
110	49.3342		
120	49.3574		
150	49.3449		
180	49.4224		
210	49.4540		

Tabela 7.25. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	31.2576	300	31.4192
20	31.2706	360	31.4383
30	31.2811	420	31.4581
40	31.2905	480	31.4785
50	31.3000	540	31.4987
60	31.3122	2700	31.9976
70	31.3203	4500	32.2477
80	31.3280	77400	35.0972
90	31.3339	81360	35.1214
100	31.3395	86400	35.1314
110	31.3463		
120	31.3506		
150	31.3628		
180	31.3745		
210	31.3832		

Tabela 7.26. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-0.5c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	34.5373	300	37.3047
20	34.6222	360	37.6287
30	34.8803	420	37.9330
40	35.0314	480	38.1713
50	35.1822	540	38.3760
60	35.3364	2700	39.2383
70	35.4628	4500	39.2578
80	35.5730	75600	39.6261
90	35.6765	79200	39.6436
100	35.7838	86400	39.6566
110	35.8936		
120	36.0086		
150	36.2513		
180	36.4858		
210	36.6943		

Tabela 7.27. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1-30a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.3403	300	51.5313
20	51.3585	360	51.5567
30	51.3733	420	51.5741
40	51.3843	480	51.5930
50	51.3952	540	51.6204
60	51.4081	2700	52.2021
70	51.4211	4500	52.8370
80	51.4225	15200	54.5614
90	51.4290	18800	55.0931
100	51.4379	86400	57.3559
110	51.4552		
120	51.4700		
150	51.4820		
180	51.4985		
240	51.5100		

Tabela 2.28. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1-30b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	33.9776	300	34.1152
20	33.9837	360	34.1420
30	33.9896	420	34.1652
40	33.9960	480	34.1865
50	34.0027	540	34.2065
60	34.0069	2700	34.5925
70	34.0134	4500	34.8667
80	34.0220	16800	36.2790
90	34.0276	79200	38.4834
100	34.0327	86400	38.5431
110	34.0358		
120	34.0392		
150	34.0548		
180	34.0642		
210	34.0748		

Tabela 7.29. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1-30c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	32.4124	300	32.4866
20	32.4157	360	32.5027
30	32.4176	420	32.5165
40	32.4219	480	32.5328
50	32.4238	540	32.5440
60	32.4286	2700	32.9065
70	32.4334	4500	33.5413
80	32.4340	14700	34.1817
90	32.4375	78000	36.3740
100	32.4424	86400	36.4356
110	32.4455		
120	32.4470		
150	32.4564		
180	32.4573		
210	32.4695		

Tabela 7.30. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.8062	150	50.8289
20	50.8095	160	50.8291
30	50.8050	170	50.8316
40	50.8131	180	50.8282
50	50.8120	190	50.8332
60	50.8193	200	50.8294
70	50.8244	260	50.8381
80	50.8235	320	50.8328
90	50.8226	380	50.8333
100	50.8254	440	50.8398
110	50.8275	740	50.8488
120	50.8270	86400	51.9877
130	50.8370		
140	50.8328		

Tabela 7.31. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	46.8036	150	46.8122
20	46.7908	160	46.8095
30	46.7967	180	46.8108
40	46.8030	240	46.8055
50	46.8036	300	46.8064
60	46.8042	600	46.8160
70	46.8040	900	46.8185
80	46.8007	1400	46.8252
90	46.8068	2000	46.8246
100	46.8050	2600	46.8296
110	46.8087	86400	47.1712
120	46.8117		
130	46.8085		
140	46.8107		

Tabela 7.32. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-1c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	49.8804	150	49.8965
20	49.8868	160	49.9037
30	49.8908	180	49.9116
40	49.8931	240	49.8991
50	49.8933	300	49.9028
60	49.8952	600	49.9113
70	49.8978	900	49.9142
80	49.8973	1400	49.9242
90	49.8998	2000	49.9315
100	49.8979	2600	49.9423
110	49.8972	15000	50.0810
120	49.8936	86400	50.7922
130	49.8981		
140	49.9036		

Tabela 7.33. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-30a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.7573	300	50.7691
20	50.7578	360	50.7653
30	50.7589	420	50.7672
40	50.7613	480	50.7699
50	50.7659	540	50.7652
60	50.7579	2700	50.7950
70	50.7623	4500	50.8133
80	50.7593	15600	50.9082
90	50.7572	19200	50.9616
100	50.7633	86400	51.5588
110	50.7641		
120	50.7611		
150	50.7652		
180	50.7636		
210	50.7638		

Tabela 7.34. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-30b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	31.6631	300	31.7613
20	31.6645	360	31.7833
30	31.6663	420	31.8048
40	31.6673	480	31.8278
50	31.6706	540	31.8603
60	31.6748	2700	32.2574
70	31.6770	4500	32.4655
80	31.6800	19700	33.6574
90	31.6832	82800	35.8258
100	31.6872	84600	35.8663
110	31.6912	86400	35.9098
120	31.6928		
150	31.7032		
180	31.7143		
210	31.7267		

Tabela 7.35. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-30c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	39.0166	300	39.1366
20	39.0184	360	39.1594
30	39.0205	420	39.1794
40	39.0214	480	39.2000
50	39.0226	540	39.2205
60	39.0249	2700	39.6773
70	39.0288	4500	39.8653
80	39.0332	81900	41.6540
90	39.0370	83700	41.6801
100	39.0438	86400	41.7117
110	39.0488		
120	39.0604		
150	39.0701		
180	39.0816		
210	39.0955		

Tabela 7.36. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	46.1493	190	46.1607
20	46.1797	200	46.1619
30	46.1536	300	46.1854
40	46.1533	360	46.1582
50	46.1569	660	46.1636
60	46.1578	960	46.1674
70	46.1558	1260	46.1680
80	46.1553	1560	46.1893
90	46.1548	2160	46.1636
100	46.1605	2760	46.1723
110	46.1542	3360	46.1708
120	46.1613	4560	46.1743
130	46.1654	5760	46.1730
140	46.1582	11160	46.1798
150	46.1627	20160	46.1822
160	46.1585	86400	46.2153
170	46.1652		
180	46.1593		

Tabela 7.37. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.0047	240	50.0090
20	50.0079	300	50.0088
30	50.0078	600	50.0110
40	50.0097	900	50.0117
50	50.0080	1400	50.0105
60	50.0061	2000	50.0112
70	50.0066	2600	50.0119
80	50.0080	15000	50.0320
90	50.0069	86400	50.0780
100	50.0054		
110	50.0095		
120	50.0094		
130	50.0121		
140	50.0115		
150	50.0099		
160	50.0097		
180	50.0130		

Tabela 7.38. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.0003	160	50.0167
20	50.0035	180	50.0130
30	50.0051	240	50.0090
40	50.0125	300	50.0088
50	50.0072	600	50.0110
60	50.0112	900	50.0117
70	50.0117	1400	50.0105
80	50.0130	2000	50.0112
90	50.0043	2600	50.0119
100	50.0144	15000	50.0320
110	50.0120	86400	50.0780
120	50.0158		
130	50.0111		
140	50.0139		
150	50.0131		

Tabela 7.39. Dados da absorção capilar de água da amostra TGV-a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	54.8412	300	54.9242
20	54.8509	360	54.9323
30	54.8595	420	54.9411
40	54.8626	480	54.9495
50	54.8676	2100	55.1671
60	54.8729	3900	55.3892
70	54.8769	9300	56.1371
80	54.8820	23700	57.6720
90	54.8870	25500	57.7730
100	54.8878	86400	59.2837
110	54.8919		
120	54.8946		
150	54.8963		
180	54.9015		
210	54.9083		

Tabela 7.40. Dados da absorção capilar de água da amostra TGV-b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	20.8385	300	20.8635
20	20.8422	360	20.8665
30	20.8447	420	20.8694
40	20.8486	480	20.8725
50	20.8492	2100	20.9303
60	20.8518	2700	20.9447
70	20.8518	4500	21.0290
80	20.8524	11700	21.3184
90	20.8534	14500	21.4177
100	20.8539	86400	22.3767
110	20.8565		
120	20.8560		
150	20.8574		
180	20.8583		
210	20.8601		

Tabela 7.41. Dados da absorção capilar de água da amostra TGV-c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	21.7242	300	21.7777
20	21.7298	360	21.7827
30	21.7330	420	21.7886
40	21.7382	480	21.7987
50	21.7420	2100	21.9061
60	21.7450	2700	21.9358
70	21.7491	4500	22.0416
80	21.7503	11700	22.5663
90	21.7527	14500	22.6807
100	21.7541	86400	23.4308
110	21.7565		
120	21.7606		
150	21.7623		
180	21.7646		
210	21.7679		

Tabela 7.42. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-5a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	15.3069	300	15.3154
20	15.3087	360	15.3167
30	15.3090	420	15.3167
40	15.3097	480	15.3178
50	15.3090	2100	15.3253
60	15.3104	2700	15.3318
70	15.3122	4500	15.3362
80	15.3120	25300	15.5486
90	15.3119	28900	15.5940
100	15.3120	86400	16.3993
110	15.3131		
120	15.3127		
150	15.3131		
180	15.3142		
210	15.3143		

Tabela 7.43. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-5b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	16.8500	300	16.8655
20	16.8510	360	16.8666
30	16.8522	420	16.8680
40	16.8527	480	16.8698
50	16.8543	2100	16.9031
60	16.8550	2700	16.9148
70	16.8560	4500	16.9534
80	16.8564	21700	17.3161
90	16.8576	25300	17.3964
100	16.8573	86400	18.5045
110	16.8583		
120	16.8587		
150	16.8598		
180	16.8611		
210	16.8613		

Tabela 7.44. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-5c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	12.6786	300	12.7033
20	12.6812	360	12.7066
30	12.6838	420	12.7098
40	12.6837	480	12.7128
50	12.6851	2100	12.7691
60	12.6868	2700	12.7946
70	12.6886	4500	12.8632
80	12.6893	21700	13.4019
90	12.6899	25300	13.4639
100	12.6921	86400	13.8134
110	12.6928		
120	12.6933		
150	12.6964		
180	12.6971		
240	12.6990		

Tabela 7.45. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-10a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	34.6534	300	34.7252
20	34.6580	360	34.7360
30	34.6614	420	34.7452
40	34.6635	480	34.7554
50	34.6675	2100	35.0129
60	34.6714	2700	35.0950
70	34.6750	4500	35.2630
80	34.6765	17100	36.5600
90	34.6800	80100	38.3144
100	34.6836	86400	38.3371
110	34.6869		
120	34.6906		
150	34.6934		
180	34.7024		
210	34.7078		

Tabela 7.46. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-10b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	50.6768	300	50.7083
20	50.6780	360	50.7110
30	50.6831	420	50.7130
40	50.6852	480	50.7165
50	50.6878	2700	50.7669
60	50.6870	8100	50.8628
70	50.6892	9900	50.8919
80	50.6938	22500	51.1013
90	50.6921	24300	51.1187
100	50.6954	86400	52.0703
110	50.6883		
120	50.6946		
150	50.6952		
180	50.7002		
210	50.6995		

Tabela 7.47. Dados da absorção capilar de água da amostra TGVPB72-10c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	17.5751	300	17.5835
20	17.5773	360	17.5845
30	17.5771	420	17.5844
40	17.5772	480	17.5844
50	17.5786	2100	17.5958
60	17.5785	2700	17.6010
70	17.5779	4500	17.6079
80	17.5805	17100	17.6873
90	17.5802	21700	17.7325
100	17.5804	86400	18.3443
110	17.5807		
120	17.5809		
150	17.5813		
180	17.5811		
210	17.5819		

Tabela 7.48. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-15a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.5332	180	51.5433
20	51.5369	210	51.5438
30	51.5387	240	51.5433
40	51.5431	270	51.5419
50	51.5440	1200	51.5515
60	51.5443	1500	51.5537
70	51.5465	2100	51.5492
80	51.5442	13500	51.5604
90	51.5479	86400	51.5748
100	51.5492		
110	51.5456		
120	51.5470		
150	51.5460		

Tabela 7.49. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-15b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.5432	180	51.5548
20	51.5463	210	51.5560
30	51.5439	240	51.5597
40	51.5533	270	51.5525
50	51.5546	1200	51.5624
60	51.5560	1500	51.5667
70	51.5585	2100	51.5632
80	51.5540	13500	51.5720
90	51.5557	86400	51.5830
100	51.5576		
110	51.5556		
120	51.5555		
150	51.5534		

Tabela 7.50. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-15c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.4543	180	51.4715
20	51.4546	210	51.4720
30	51.4563	240	51.4731
40	51.4655	270	51.4725
50	51.4656	1200	51.4856
60	51.4665	1500	51.4867
70	51.4685	2100	51.4987
80	51.4688	13500	51.5012
90	51.4690	86400	51.5021
100	51.4676		
110	51.4691		
120	51.4695		
150	51.4711		

Tabela 7.51. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-115a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	26.8004	140	26.8091
20	26.8042	150	26.8155
30	26.8065	160	26.8114
40	26.8094	170	26.8139
50	26.8122	180	26.8122
60	26.8092	200	26.8140
70	26.8118	230	26.8178
80	26.8116	260	26.8146
90	26.8106	86400	27.0494
100	26.8110		
110	26.8092		
120	26.8114		
130	26.8086		

Tabela 7.52. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-115b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	27.3802	140	27.3841
20	27.3811	150	27.3834
30	27.3808	160	27.3842
40	27.3828	170	27.3845
50	27.3816	180	27.3848
60	27.3812	200	27.3853
70	27.3818	230	27.3857
80	27.3816	260	27.3853
90	27.3821	86400	27.6394
100	27.3821		
110	27.3833		
120	27.3832		
130	27.3811		

Tabela 7.53. Dados da absorção capilar de água da amostra SBS-115c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	23.2382	140	23.2422
20	23.2388	150	23.2423
30	23.2383	160	23.2427
40	23.2385	170	23.2435
50	23.2385	180	23.2433
60	23.2393	200	23.2437
70	23.2396	230	23.2438
80	23.2394	260	23.2442
90	23.2402	86400	23.4544
100	23.2401		
110	23.2498		
120	23.2418		
130	23.2413		

Tabela 7.54. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-30a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.8074	300	53.3625
20	51.8425	360	53.7574
30	51.8815	420	54.0175
40	51.9278	480	54.2797
50	51.9877	540	54.5345
60	52.0545	2100	57.7416
70	52.1263	2700	58.0773
80	52.1879	4500	58.5325
90	52.2467	18900	58.7853
100	52.3090	22500	58.8078
110	52.3721	83700	59.1538
120	52.4350	86400	59.1515
150	52.5854		
180	52.7426		
210	52.8969		

Tabela 7.55. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-30b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	53.4347	300	53.7375
20	53.4471	360	53.8003
30	53.4560	420	53.8602
40	53.4655	480	53.9242
50	53.4779	540	53.9882
60	53.4855	2100	55.1112
70	53.5039	2700	55.4081
80	53.5128	4500	56.3108
90	53.5250	17700	59.0632
100	53.5410	21300	59.1810
110	53.5555	84300	59.5227
120	53.5648	86400	59.5278
150	53.5908		
180	53.6188		
210	53.6445		

Tabela 7.56. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-30c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.4755	300	52.7463
20	51.5390	360	52.9157
30	51.5986	420	53.0700
40	51.6695	480	53.2250
50	51.7280	540	53.4403
60	51.7918	2100	56.1400
70	51.8658	4500	57.1080
80	51.9170	6300	57.7392
90	51.9647	11700	58.2886
100	52.0070	19500	58.3722
110	52.0580	82500	58.7143
120	52.1031	86400	58.7162
150	52.2174		
180	52.3240		
210	52.4390		

Tabela 7.57. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-180a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.5089	300	52.6684
20	51.5234	360	52.8568
30	51.5463	420	53.0653
40	51.5930	480	53.2585
50	51.6330	540	53.4403
60	51.6827	2100	56.3902
70	51.7426	2700	56.8541
80	51.7870	4500	57.5371
90	51.8312	6300	58.0988
100	51.8767	17100	58.3783
110	51.9245	83600	58.7480
120	51.9776	86400	58.7510
150	52.0862		
180	52.2116		
210	52.3263		

Tabela 7.58. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-180b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	52.5278	300	54.6100
20	52.5727	360	54.8950
30	52.6400	420	55.1723
40	52.7396	480	55.4310
50	52.8317	540	55.6760
60	52.9446	2100	58.8627
70	53.0673	2700	59.1850
80	53.1658	4500	59.5845
90	53.2578	6300	59.6429
100	53.3482	17100	59.7842
110	53.4382	85500	60.1090
120	53.5292	86400	60.1115
150	53.7202		
180	53.9038		
210	54.0844		

Tabela 7.59. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS-180c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	48.3794	300	48.4176
20	48.3828	600	48.4211
30	48.3886	900	48.4289
40	48.3950	1200	48.4340
50	48.3965	2100	48.4683
60	48.3970	2700	48.4943
70	48.3952	4500	48.5856
80	48.3970	11700	48.8504
90	48.4003	15300	48.9761
100	48.4136	18900	49.0479
110	48.3971	83700	50.2758
120	48.4075	86400	50.2938
150	48.4085		
180	48.4045		
210	48.4062		

Tabela 7.60. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.1345	300	51.2461
20	51.1467	360	51.2576
30	51.1573	420	51.2666
40	51.1651	540	51.2705
50	51.1738	2100	51.4322
60	51.1817	2700	51.5007
70	51.1866	4500	51.6699
80	51.1909	6300	51.7929
90	51.1959	11700	52.1938
100	51.2008	22500	52.9074
110	51.2042	83700	55.2990
120	51.2085	86400	55.3578
150	51.2135		
180	51.2222		
210	51.2278		

Tabela 7.61. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.7074	300	51.8333
20	51.7226	360	51.8451
30	51.7406	420	51.8544
40	51.7526	540	51.8678
50	51.7635	2100	52.0510
60	51.7714	2700	52.1909
70	51.7788	4500	52.4837
80	51.7830	6300	52.6320
90	51.7888	11700	52.9616
100	51.7945	22500	53.9494
110	51.7974	80100	56.7575
120	51.8024	86400	56.8175
150	51.8096		
180	51.8148		
210	51.8200		

Tabela 7.62. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	23.5405	780	23.5788
20	23.5425	1380	23.5930
30	23.5446	1980	23.6094
40	23.5460	3780	23.6346
50	23.5466	5580	23.7045
60	23.5481	58500	24.8002
70	23.5470	60300	24.8326
80	23.5527	62100	24.8670
90	23.5513	68100	24.9513
100	23.5530	71700	24.9875
110	23.5529	75300	25.0075
120	23.5540	82500	25.0776
130	23.5534	86400	25.1589
140	23.5556		
150	23.5574		
160	23.5582		
170	23.5606		
180	23.5592		

Tabela 7.63. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-10d do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	25.0306	780	25.1023
20	25.0406	1380	25.1295
30	25.0414	1980	25.1584
40	25.0433	3780	25.2267
50	25.0478	9180	25.4604
60	25.0490	14580	25.6797
70	25.0506	18180	25.8425
80	25.0513	21780	25.9848
90	25.0549	25380	26.1511
100	25.0556	28980	26.2481
110	25.0566	32580	26.3182
120	25.0581	36180	26.4299
130	25.0587	82980	27.1394
140	25.0596	86400	27.2098
150	25.0608		
160	25.0621		
170	25.0633		
180	25.0638		

Tabela 7.64. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30a do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	51.8678	300	52.0864
20	51.8975	360	52.0972
30	51.9245	420	52.1106
40	51.9500	480	52.1193
50	51.9719	540	52.1274
60	51.9886	2100	52.3644
70	51.9966	2700	52.4311
80	52.0070	4500	52.6406
90	52.0154	6300	52.8548
100	52.0216	13300	53.3393
110	52.0267	78100	57.2614
120	52.0351	86400	57.5875
150	52.0436		
180	52.0540		
210	52.0630		

Tabela 7.65. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30b do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	23.9652	780	24.3506
20	23.9792	1380	24.5099
30	23.9911	1980	24.5855
40	24.0025	56100	26.1578
50	24.0148	57900	26.1725
60	24.0241	59700	26.1798
70	24.0345	65700	26.2058
80	24.0433	69300	26.2113
90	24.0536	72900	26.2196
100	24.0613	80100	26.2295
110	24.0681	86400	26.2406
120	24.0761		
150	24.0978		
160	24.1037		
170	24.1110		
180	24.1161		

Tabela 7.66. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30c do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	23.9015	780	24.1565
20	23.9069	1380	24.2807
30	23.9121	1980	24.3454
40	23.9173	8340	24.8423
50	23.9210	13740	25.0784
60	23.9263	17340	25.2368
70	23.9320	20940	25.3405
80	23.9367	24540	25.4550
90	23.9446	28140	25.5203
100	23.9464	31740	25.5585
110	23.9525	35340	25.6326
120	23.9528	82140	26.0051
150	23.9692	86400	26.0441
160	23.9762		
170	23.9832		
180	23.9900		

Tabela 7.67. Dados da absorção capilar de água da amostra GPTMS/DETA-30d do grupo A.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	25.0881	780	25.3175
20	25.0999	1380	25.3918
30	25.1117	1980	25.4483
40	25.1189	3780	25.6188
50	25.1285	9780	26.0898
60	25.1354	15180	26.4010
70	25.1401	18780	26.6146
80	25.1478	22380	26.7609
90	25.1526	25980	26.9656
100	25.1622	29580	27.0703
110	25.1704	33180	27.1454
120	25.1726	36780	27.2762
150	25.1886	83580	27.8778
160	25.1915	86400	27.8987
170	25.1953		
180	25.2006		

Tabela 7.68. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do séc. 17 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	111.7289	300	117.3999
20	112.2042	360	118.0536
30	112.6168	440	118.9465
40	112.9952	620	120.4321
50	113.3226	740	121.2680
60	113.6724	1100	123.5024
70	113.9901	1400	125.2232
80	114.1046	2600	129.8100
90	114.3025	3200	130.9630
100	114.4977	3800	131.6223
110	114.6850	4400	131.8433
120	114.8626	12600	132.1975
150	115.3539	70200	132.8623
180	115.7896	86400	132.9134
210	116.2046		

Tabela 7.69. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do séc. 18 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	69.5112	300	70.7043
20	69.5953	360	70.8490
30	69.6673	440	71.0588
40	69.7433	620	71.4460
50	69.8059	740	71.6674
60	69.8811	1100	72.3429
70	69.9041	1400	72.8156
80	69.9812	2600	74.8825
90	70.0248	3200	75.9714
100	70.0685	3800	77.3035
110	70.1126	4400	78.2177
120	70.1506	8000	80.4582
150	70.2679	65600	80.9372
180	70.3585	86400	80.9621
210	70.4437		

Tabela 7.70. Dados da absorção capilar de água da amostra não tratada do séc. 19 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	53.2482	300	58.8836
20	53.7340	360	59.0942
30	54.1520	440	59.2706
40	54.5239	620	59.4483
50	54.9031	740	59.4948
60	55.2996	1100	59.5328
70	55.5486	1700	59.5610
80	55.7837	5300	59.6129
90	56.0122	11900	59.6460
100	56.2262	66500	59.9168
110	56.4356	86400	59.9381
120	56.6312		
150	57.2058		
180	57.6672		
210	58.1158		

Tabela 7.71. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-17 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	105.7673	240	105.8238
20	105.7701	300	105.8360
30	105.7726	600	105.8837
40	105.7754	900	105.9293
50	105.7782	1400	106.0323
60	105.7807	2000	106.1111
70	105.7830	2600	106.1968
80	105.7824	3200	106.2626
90	105.7856	6822	106.8500
100	105.7888	10400	107.2284
110	105.7920	86400	112.5418
120	105.7946		
130	105.7989		
140	105.8009		
150	105.8060		
160	105.8093		
180	105.8147		

Tabela 7.72. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-18 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	75.9054	160	75.9556
20	75.9104	180	75.9698
30	75.9174	240	75.9874
40	75.9233	300	76.0056
50	75.9254	600	76.1074
60	75.9264	900	76.1962
70	75.9295	1400	76.3136
80	75.9329	2000	76.4390
90	75.9353	5600	77.1990
100	75.9372	9200	77.4472
110	75.9362	86400	78.9319
120	75.9408		
130	75.9465		
140	75.9440		
150	75.9505		

Tabela 7.73. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-19 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	61.6953	160	61.8416
20	61.7024	180	61.8670
30	61.7120	240	61.9336
40	61.7128	300	62.0079
50	61.7267	600	62.4286
60	61.7291	900	62.8235
70	61.7422	1400	63.5354
80	61.7510	5000	67.1025
90	61.7579	8600	68.3419
100	61.7711	86400	69.9910
110	61.7820		
120	61.7921		
130	61.8029		
140	61.8170		
150	61.8310		

Tabela 7.74. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-5-19-20 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	60.7381	160	60.8606
20	60.7613	180	60.8707
30	60.7761	240	60.8957
40	60.7878	300	60.9065
50	60.7927	600	61.0162
60	60.8047	900	61.0708
70	60.8062	1400	61.2301
80	60.8171	1900	61.3333
90	60.8220	2500	61.4324
100	60.8269	6100	62.0643
110	60.8313	16900	62.9026
120	60.8427	81700	66.5622
130	60.8489	86400	66.8962
140	60.8487		
150	60.8652		

Tabela 7.75. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-17 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	96.5625	160	96.582
20	96.5646	180	96.5844
30	96.5676	240	96.5883
40	96.5720	300	96.5910
50	96.5708	600	96.6023
60	96.5726	1200	96.6200
70	96.5753	3000	96.6672
80	96.5766	6600	96.7772
90	96.5779	64200	98.3186
100	96.5800	86400	98.5033
110	96.5785		
120	96.5813		
130	96.5808		
140	96.5816		
150	96.5834		

Tabela 7.76. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-18 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	72.1071	160	72.1302
20	72.1136	180	72.1318
30	72.1149	240	72.1344
40	72.1165	300	72.1326
50	72.1212	600	72.1446
60	72.1181	1200	72.1599
70	72.1203	1800	72.1816
80	72.1209	3000	72.2262
90	72.1223	6600	72.4605
100	72.1247	13800	73.0027
110	72.1257	19200	73.2385
120	72.1256	24600	73.4396
130	72.1269	86400	74.7792
140	72.1281		
150	72.1277		

Tabela 7.77. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-19 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	52.6938	300	52.8642
20	52.6922	600	52.1295
30	52.7008	900	53.4953
40	52.7048	1500	54.2294
50	52.7024	2100	54.9334
60	52.7080	2700	55.8079
70	52.7103	3300	56.4433
80	52.7103	3900	56.9062
90	52.7166	5100	57.4421
100	52.7198	6300	57.9716
110	52.7266	9900	58.6851
120	52.7324	11700	58.7994
150	52.7545	17100	58.8647
160	52.7624	30500	58.9030
180	52.7775	86400	59.0506
240	52.8246		

Tabela 7.78. Dados da absorção capilar de água da amostra PB72-10-19-20 do grupo C.

Tempo (s)	Massa (g)	Tempo (s)	Massa (g)
10	52.3642	300	52.4656
20	52.3707	600	52.5011
30	52.3830	900	52.5260
40	52.3893	1500	52.6052
50	52.3953	2100	52.7216
60	52.4190	2700	52.8215
70	52.4098	3300	52.9160
80	52.4130	4500	53.0533
90	52.4205	5700	53.2401
100	52.4319	9300	53.6932
110	52.4247	11100	53.9738
120	52.4241	16500	54.4389
150	52.4390	29900	54.8744
160	52.4431	86400	57.6355
180	52.4500		
240	52.4566		

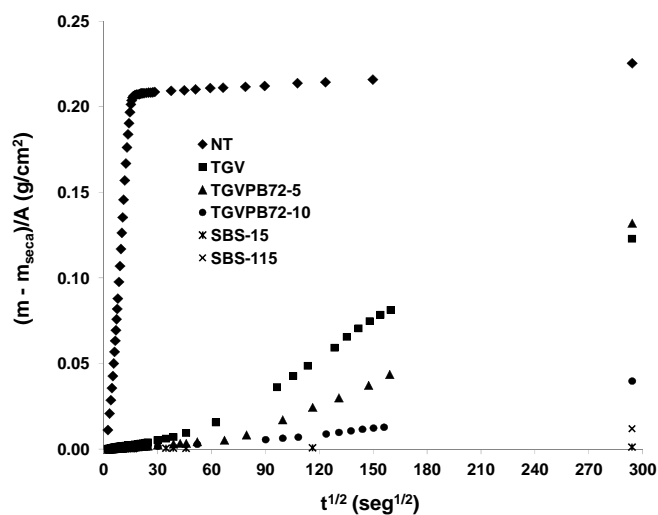


Figura 7.1. Curvas de absorção de água referentes às amostras tratadas com alcoxissilanos (as curvas demonstram o comportamento médio das amostras tratadas).

Tabela 7.79. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 16 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p^0	n^{ads} (mmol g $^{-1}$)	p/p^0	n^{ads} (mmol g $^{-1}$)
0.0076	0.0229	0.8957	0.1310
0.0229	0.0284	0.8040	0.1110
0.0487	0.0325	0.7031	0.0958
0.0750	0.0346	0.6021	0.0833
0.1015	0.0354	0.5015	0.0717
0.1518	0.0379	0.4012	0.0564
0.2018	0.0412		
0.2518	0.0444		
0.3017	0.0477		
0.3523	0.0497		
0.4024	0.0526		
0.4523	0.0560		
0.5019	0.0599		
0.5515	0.0641		
0.6020	0.0690		
0.6997	0.0797		
0.7968	0.0943		
0.8968	0.1209		
0.9458	0.1461		

Tabela 7.80. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do corpo cerâmico das amostras do séc. 16 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})	p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})
0.0026	0.0001	0.8954	0.0400
0.0066	0.0003	0.8016	0.0358
0.0236	0.0011	0.6984	0.0312
0.0464	0.0021	0.5961	0.0266
0.0745	0.0033	0.4958	0.0221
0.0991	0.0044	0.3944	0.0176
0.1468	0.0066		
0.1983	0.0089		
0.2464	0.0110		
0.2953	0.0132		
0.3501	0.0156		
0.3975	0.0177		
0.4458	0.0199		
0.4982	0.0222		
0.5464	0.0244		
0.5955	0.0266		
0.6954	0.0310		
0.8028	0.0358		
0.9004	0.0402		
0.9464	0.0422		

Tabela 7.81. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 17 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p ⁰	n ^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p ⁰	n ^{ads} (mmol g ⁻¹)
0.0045	0.0041	0.9049	0.0711
0.0103	0.0064	0.8015	0.0609
0.0256	0.0090	0.6992	0.0525
0.0510	0.0113	0.5981	0.0453
0.0767	0.0127	0.4981	0.0378
0.1026	0.0134	0.3972	0.0309
0.1525	0.0155	0.3972	0.0309
0.2022	0.0181		
0.2519	0.0208		
0.3018	0.0236		
0.3519	0.0264		
0.4017	0.0293		
0.4518	0.0322		
0.5017	0.0354		
0.5515	0.0386		
0.6022	0.0420		
0.7003	0.0491		
0.7987	0.0576		
0.9032	0.0690		
0.9505	0.0766		

Tabela 7.82. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do corpo cerâmico das amostras do séc. 17 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})	p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})
0.0027	0.0019	0.9026	0.0492
0.0068	0.0036	0.7987	0.0442
0.0203	0.0056	0.6965	0.0400
0.0451	0.0076	0.5958	0.0361
0.0735	0.0090	0.4974	0.0312
0.0991	0.0100	0.3966	0.0263
0.1477	0.0119		
0.1967	0.0139		
0.2461	0.0158		
0.2956	0.0179		
0.3453	0.0200		
0.3952	0.0221		
0.4450	0.0242		
0.4951	0.0263		
0.5452	0.0284		
0.5951	0.0309		
0.6967	0.0359		
0.7962	0.0414		
0.9031	0.0478		
0.9471	0.0517		

Tabela 7.83. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 18 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})	p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})
0.0035	0.0057	0.8959	0.0757
0.0092	0.0086	0.8003	0.0643
0.0246	0.0117	0.6994	0.0556
0.0501	0.0144	0.5985	0.0482
0.0760	0.0162	0.4975	0.0416
0.1021	0.0169	0.3971	0.0350
0.1521	0.0192		
0.2019	0.0219		
0.2516	0.0246		
0.3016	0.0275		
0.3516	0.0303		
0.4015	0.0332		
0.4516	0.0362		
0.5013	0.0393		
0.5513	0.0425		
0.6020	0.0460		
0.7001	0.0532		
0.7979	0.0619		
0.9024	0.0748		
0.9485	0.0848		

Tabela 7.84. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do corpo cerâmico das amostras do séc. 18 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})	p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})
0.0035	0.0015	0.9009	0.0361
0.0090	0.0023	0.7968	0.0313
0.0234	0.0036	0.6949	0.0276
0.0483	0.0048	0.5936	0.0242
0.0709	0.0056	0.4936	0.0209
0.0980	0.0063	0.3929	0.0176
0.1481	0.0076		
0.1978	0.0091		
0.2476	0.0106		
0.2974	0.0121		
0.3475	0.0135		
0.3975	0.0151		
0.4473	0.0167		
0.4969	0.0183		
0.5471	0.0200		
0.5971	0.0219		
0.6991	0.0256		
0.7993	0.0298		
0.8960	0.0348		
0.9486	0.0387		

Tabela 7.85. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 19-20 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p ⁰	n ^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p ⁰	n ^{ads} (mmol g ⁻¹)
0.0030	0.0075	0.8963	0.0592
0.0077	0.0090	0.8036	0.0488
0.0212	0.0110	0.6998	0.0418
0.0456	0.0131	0.5971	0.0365
0.0738	0.0147	0.4959	0.0319
0.0993	0.0157	0.3949	0.0278
0.1480	0.0176		
0.1971	0.0194		
0.2465	0.0214		
0.2963	0.0232		
0.3463	0.0251		
0.3960	0.0270		
0.4463	0.0289		
0.4959	0.0309		
0.5456	0.0330		
0.5962	0.0352		
0.6971	0.0404		
0.7957	0.0467		
0.8983	0.0570		
0.9465	0.0679		

Tabela 7.86. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do corpo cerâmico das amostras do séc. 19-20 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})	p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})
0.0027	0.0016	0.9040	0.0362
0.0074	0.0028	0.7982	0.0313
0.0213	0.0043	0.6963	0.0272
0.0460	0.0058	0.5947	0.0237
0.0747	0.0069	0.4939	0.0206
0.1001	0.0076	0.3933	0.0176
0.1488	0.0090		
0.1980	0.0104		
0.2475	0.0118		
0.2971	0.0133		
0.3467	0.0147		
0.3965	0.0163		
0.4463	0.0178		
0.4964	0.0193		
0.5464	0.0208		
0.5972	0.0224		
0.6984	0.0260		
0.7985	0.0301		
0.9002	0.0355		
0.9487	0.0392		

Tabela 7.87. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a -196 °C do corpo cerâmico das amostras não tratadas do séc. 20 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p ⁰	n ^{ads} (mmol g ⁻¹)	p/p ⁰	n ^{ads} (mmol g ⁻¹)
0.0040	0.0019	0.9486	0.0449
0.0085	0.0037	0.9046	0.0410
0.0237	0.0052	0.8003	0.0346
0.0490	0.0067	0.6967	0.0305
0.0748	0.0078	0.5960	0.0264
0.1009	0.0085	0.4952	0.0227
0.1505	0.0100	0.3948	0.0192
0.2000	0.0116		
0.2497	0.0133		
0.2996	0.0150		
0.3498	0.0166		
0.3997	0.0183		
0.4495	0.0200		
0.4995	0.0218		
0.5493	0.0235		
0.6000	0.0253		
0.6975	0.0292		
0.7951	0.0336		
0.9034	0.0403		
0.9486	0.0449		

Tabela 7.88. Dados da adsorção e desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do corpo cerâmico das amostras do séc. 20 tratadas com dupla impregnação com solução 10% em PB72 do grupo B.

Adsorção		Desadsorção	
p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})	p/p°	n^{ads} (mmol g^{-1})
0.0058	0.0009	0.9026	0.0306
0.0113	0.0018	0.7987	0.0267
0.0265	0.0029	0.6962	0.0236
0.0517	0.0039	0.5953	0.0208
0.0774	0.0045	0.4953	0.0179
0.1032	0.0047	0.3946	0.0148
0.1532	0.0056		
0.2027	0.0068		
0.2523	0.0081		
0.3021	0.0095		
0.3521	0.0108		
0.4020	0.0122		
0.4519	0.0136		
0.5017	0.0151		
0.5517	0.0166		
0.6022	0.0181		
0.7009	0.0212		
0.8000	0.0247		
0.8966	0.0285		
0.9469	0.0321		

