UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA ACCIÓN DE AMBIENTES AGRESIVOS EN ROCAS GRANÍTICAS DEL ALENTEJO

Maria Isabel de Almeida Borges

DOCTORADO EN MODELIZACÍON Y EXPERIMENTACÍON EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Conformidad de los Directores:

Fdo.: Dr. D. Antonio Macías Garcia	**Fdo.: Dr. D. Paulo Sergio Duque De Brito**	**Fdo.: Dña Mª. Ángeles Díaz Díez**

2019

"Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende."

Leonardo di Ser Piero da Vinci

(1452-1519)

Resúmen

El comportamiento de cinco rocas graníticas, extraídas de las canteras en el distrito de Portalegre (Alentejo), ha sido analisado con relación al mantenimiento de su patrón ornamental, sus características microestructurales, físico-mecánicas y durabilidad, cuando se exponen a atmósferas agresivas y/o condiciones climáticas extremas: niebla salina, soluciones acidificadas, atmósfera de SO_2 (con y sin materia particulada) y congelación. También se evaluó la evolución temporal de este comportamiento y el impacto en su uso como material de construcción.

Ensayos de caracterización petrográfica, física y mecánica, de acuerdo con las normas europeas (recorriendo también a diferentes técnicas experimentales, a saber, microscopía óptica y SEM) han servido de control para la comparación con los resultados obtenidos después de su exposición a atmósferas agresivas.

En general, los granitos estudiados fueron resistentes, cumpliendo con las normativas vigentes para su aplicación como material de construcción, sin embargo, se ha registrado una pérdida en sus propiedades, más o menos extensa, dependiendo del tipo de granito y de atmósfera simulada.

Los granitos de grano más grueso y porfiróide tienen un peor comportamiento que los de grano más fino, en relación a propriedades como la resistencia. Éstas están influenciadas principalmente por el porcentaje volumétrico de feldespato potásico, el tamaño de los fenocristales en la matriz y el contenido de cuarzo.

En la exposición a las atmósferas salinas y ácidas hubo pérdida de masa en todas las litologías, ligeramente superior en granitos con granos de mayor dimensión, para la atmósfera salina, y más significativa para la solución de HCl, seguida de H_2SO_4 y HNO_3.

Cuando se exponen a atmósfera sulfatada, los granitos presentaron un aumento de masa relacionada con la formación de nuevos minerales, es decir, sulfatos. En la atmósfera de SO_2 la materia particulada tenía un papel de catalizador, promoviendo mecanismos de alteración que conducen a la pérdida de material, más significativa que los que promovieron la formación de minerales nuevos.

Palabras–Clave

Piedra natural/Granito
Atmósferas agresivas/Ensayos de envejecimiento acelerado
Degradación/Durabilidad
Niebla Salina/Sulfatación/Hielo-deshielo
Propiedades mecánicas
Caracterización morfológica

Resumo

Analisou-se o comportamento de cinco rochas graníticas exploradas no distrito de Portalegre (Alentejo), quanto à manutenção do padrão ornamental, características microestruturais, físico-mecânicas e de durabilidade, quando expostas a atmosferas agressivas e/ou condições climáticas extremas: nevoeiro salino, soluções acidificadas, atmosfera de SO_2 (com e sem matéria particulada) e gelivação.

A evolução temporal deste comportamento e o impacto na sua utilização como material de construção foram igualmente avaliados.

Ensaios de caracterização petrográfica, física e mecânica, de acordo com as normas europeias em vigor (recorrendo também a diversas técnicas experimentais, designadamente microscopia óptica e SEM) serviram de controlo para comparação com os resultados obtidos após a exposição às atmosferas agressivas.

Genericamente, os granitos estudados apresentaram-se resistentes às atmosferas agressivas, cumprindo os normativos em vigor para a sua aplicação como material de construção, tendo-se contudo registado um decaimento nas suas propriedades, mais ou menos extenso, dependendo da tipologia de granito e da atmosfera simulada.

Os granitos de grão mais grosseiro e porfiróide apresentam pior desempenho do que os de grão mais fino, nas propriedades relacionadas com a resistência. Estas são influenciadas maioritariamente pela percentagem volumétrica de feldspato potássico, dimensão dos fenocristais na matriz e teor em quartzo.

Na exposição às atmosferas salina e ácida ocorreu perda de massa em todas as litologias, ligeiramente superior nos granitos com grãos de maior dimensão para a atmosfera salina, e mais significativa para a solução de HCl, seguindo-se H_2SO_4 e HNO_3.

Quando expostos à atmosfera sulfatada os granitos apresentaram um aumento de massa, devido à formação de novos minerais, designadamente sulfatos. Na atmosfera de SO_2 a matéria particulada teve um papel catalisador, promovendo mecanismos de alteração conducentes à perda de material, mais significativos do que aqueles que promoveram a formação de minerais de alteração.

Palavras–Chave

Pedra natural/Granito
Atmosferas agressivas/Ensaios de envelhecimento acelerado
Degradação/Durabilidade
Nevoeiro Salino/Sulfatação/Gelo-degelo
Propriedades mecânicas
Caracterização morfológica

Abstract

The behavior of five granitic rocks exploited in the Portalegre district (Alentejo) was analysed, regarding the maintenance of the ornamental pattern, microstructural, physico-mechanical and durability characteristics, when exposed to aggressive atmospheres and/or extreme climatic conditions: saline mist, acidified solutions, atmosphere of SO_2 (with and without particulate matter) and frost.

The temporal evolution of this behaviour and the impact on its use as construction material were also evaluated.

Petrographic, physical and mechanical characterization tests were carried out, in accordance with the European standards (also using several experimental techniques, namely optical microscopy and SEM), as control for the comparison with the results obtained after the exposure to aggressive atmospheres.

Generically, the studied granites were resistant to the aggressive atmospheres, complying with the regulations for their application as building material, but a decay has been recorded in its properties, more or less extensive, depending on each type of granite and the simulated atmosphere.

The coarse and porphyroide grain granites have shown a poorer performance than those of thinner grain, regarding resistance-related properties. These are mainly influenced by the volumetric percentage of potassic feldspar, by the size of the phenocrystals in the matrix and by the quartz content.

Exposure to saline and acidic atmospheres led to loss of mass in all lithologies, slightly higher in granites with larger grains for the saline atmosphere, and more significant for the HCl solution, followed by H_2SO_4 and HNO_3.

When exposed to the sulphated atmosphere, the granites presented a mass increase due to the formation of new minerals, namely sulphates. In the atmosphere of SO_2, the particulate matter had a catalyst role, promoting mechanisms of alteration leading to the loss of material, which were more significant than those the ones that promoted the formation of alteration minerals.

Keywords

Natural stone/Granite
Aggressive atmospheres/Accelerated ageing tests
Decay/Durability
Salt mist/Sulfation/Ice-deicing
Mechanical Properties
Morphologic Characterization

Agradecimentos

A concretização deste trabalho, apenas foi possível graças ao contributo, colaboração, apoio e incentivo de diversas pessoas, instituições e entidades a quem desejo expressar o meu agradecimento.

Em particular desejo agradecer

- Ao Professor Doutor Antonio Macías Garcia, sob cuja orientação decorreu a realização deste trabalho, por me ter acolhido no programa doutoral na Universidade da Extremadura, pelo apoio, incentivo e facilidades concedidas para a sua concretização.

- Ao Professor Doutor Paulo Sérgio Duque de Brito, co-orientador desta dissertação, quero agradecer a sua disponibilidade, apoio, incentivo e acompanhamento do trabalho que foi sendo desenvolvido.

- À Professora Doutora Maria Ángeles Díaz Díez, co-orientadora deste trabalho, pelo apoio e facilidades concedidas para a sua realização.

- À Direcção da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre, que ao longo do período de desenvolvimento deste trabalho me concedeu vários apoios, designadamente a condensação da carga lectiva semanal, o financiamento do corte dos provetes de pedra natural necessários para os diversos ensaios laboratoriais efectuados, a disponibilização dos diversos equipamentos laboratoriais e material existente nos laboratórios de Civil e de Química.

- À Professora Doutora Zenaide Carvalho Gonçalves da Silva e Professor Doutor Joaquim António dos Reis Silva Simão do Departamento de Ciências da Terra e ainda à Professora Doutora Maria João Melo, presidente do Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, pelas facilidades concedidas para a realização de ensaios laboratoriais.

- Ao Professor Doutor Luís Filipe Ferreira, do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, agradeço a pronta receptividade e anuência para a possibilidade de realização do estudo dos granitos por FEG-SEM no MICROLAB daquele Instituto.

- À Engenheira Isabel Dias Nogueira, técnica responsável pela execução das análises de FEG-SEM no MICROLAB, agradeço a sua disponibilidade, informações prestadas relativamente à técnica utilizada, troca de opiniões e simpatia com que sempre me recebeu naquele laboratório.

- À Direcção do Laboratório Nacional de Energia e Geologia pela possibilidade de realização de parte dos ensaios laboratoriais de caracterização. Em particular, quero agradecer à minha colega de licenciatura e amiga Professora Doutora Cristina Isabel Paulo de Carvalho, colaboradora da Unidade de Ciência e Tecnologia Mineral desta Instituição, pela sua disponibilidade para a execução/supervisão dos mesmos, pela troca de opiniões e esclarecimentos, pela sua amizade e pronta disponibilidade sempre que foi solicitada.

- Aos Professores Doutores Francisco Manuel Braz Fernandes, João Pedro Veiga e Hugo Manuel Brito Águas do CENIMAT | i3N do Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, a quem agradeço as análises de DRX, FRX e FTIR efectuadas à matéria particulada.

- Ao Professor Doutor Rúben Maderuelo Sanz, Engenheiro de Materiais do Instituto Tecnologico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcíon (INTROMAC) e restante equipa, pela simpatia com que me receberam naquele Instituto, pela possibilidade de utilização do equipamento laboratorial para obtenção e interpretação das imagens das superfícies das amostras expostas aos diferentes ataques agressivos.

- À Professora Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio do Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georrecursos do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, pela possibilidade concedida para utilização da câmara de simulação de atmosfera sulfatada daquele Instituto.

- À Professora Doutora Dulce Elisabete Pereira Simão, do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, agradeço a interpretação dos espectros de FTIR da matéria particulada.

- Ao Sr. Comendador Francisco Ramos, Presidente da empresa Granitos de Maceira, S.A., que há já mais de vinte anos comigo tem colaborado no trabalho de investigação no sector da pedra ornamental, a quem agradeço a oferta generosa de todo o material pétreo necessário para os diferentes ensaios laboratoriais realizados. Quero ainda agradecer a realização na sua empresa do corte e rectificação de todos os provetes necessários à componente experimental.

- À Professora Doutora Isabel Luísa Ferreira Machado, minha colega e amiga de longa data, pelo seu incentivo e palavra amiga sempre que esta tarefa parecia mais difícil de concretizar, pelo seu tempo dispensado na revisão e sugestões relativas ao texto da dissertação e pela sua disponibilidade para a troca de opiniões e esclarecimentos.

- A todos os colegas da Escola Superior de Tecnologia e Gestão e amigos não referidos especificamente mas que, ao longo deste trabalho, de algum modo se interessaram pelo seu desenvolvimento e tiveram para comigo uma palavra de incentivo e amizade.

- Ao meu companheiro de vida e de luta permanente, Pedro Alexandre Maduro, a quem agradeço todo o seu carinho, apoio, paciência, compreensão, incentivo, auxílio na revisão do texto, troca de opiniões e críticas construtivas, sempre com o objectivo de elevar a minha capacidade de trabalho.

- Por fim, quero agradecer à minha mãe, Maria Elisa Almeida e à minha filha Carolina Isabel Albernaz, que estiveram sempre pacientemente ao meu lado, com uma palavra amiga de incentivo e principalmente de compreensão pelos momentos em que não lhes pude dar a atenção merecida.

A todos o meu muito obrigada.

Índice Geral

Resúmen …….....II
Palabras-Clave ……...…...III
Resumo …….IV
Palavras-Chave ….……...…..…V
Abstract…….....VI
Keywords …….....VII
Agradecimentos …….…VIII
Índice Geral …….....XI
Índice de Figuras …….....XV
Índice de Quadros ……...…XXI
Índice de Tabelas ……..…XXV
Simbologia e notações …….XXVI

Capítulo 1 - Enquadramento Geral ……1
1.1. Enquadramento, Objectivos e Organização da Dissertação ……1
1.2. Caracterização Climática Portugal e Europa ……..8
1.3. O Sector das Rochas Ornamentais ……12
1.3.1. Análise Global do Sector Ornamental ……..12
1.3.2. Análise do Sector Ornamental em Portugal……..15

Capítulo 2 - Materiais Estudados …….....19
2.1. Introdução. Critérios de Selecção …….....19
2.2. Localização Geográfica e Geológica ……....22
2.2.1. Granitóides do Batólito de Nisa-Albuquerque ……....24
2.2.2. Granitóides do Complexo Plutónico de Monforte-Santa Eulália …...26

Capítulo 3 - *Stone Decay*….……..29
3.1. O Fenómeno de Degradação……..29
3.1.1. Patologias da Pedra Natural ……29
3.1.2. Mecanismos de Degradação……33

3.1.2.1. Poluição Atmosférica ……..36
3.1.2.2. Deposição Salina e Gelivação ……38
3.1.2.3. Biodeterioração ……...43
3.2. Avaliação do Processo de Degradação ……..…45
3.2.1. Técnicas de Superfície ……46
3.2.2. Técnicas de Sub-Superfície ……47
3.2.2.1. Métodos *in situ* ……48
3.2.2.2. Métodos laboratoriais ……...48
Capítulo 4 - Metodologia ……50
4.1. Introdução ……50
4.2. Ensaios de Identificação Microestrutural e Química ……53
4.2.1. Introdução ……...……53
4.2.2. Caracterização Petrográfica ……54
4.2.3. Porosidade Aberta …….....54
4.2.4. Composição Química ……..55
4.3. Ensaios de Identificação Físico-Mecânica ……55
4.3.1. Introdução ……...55
4.3.2. Absorção de Água ……...57
4.3.3. Massa Volúmica ……..58
4.3.4. Resistência à Compressão Uniaxial ……59
4.3.5. Resistência à Flexão sob Carga Centrada ……60
4.3.6. Coeficiente de Dilatação Térmica Linear ……...……..…62
4.4. Ensaios de Desempenho em Obra ……63
4.4.1. Introdução ……...63
4.4.2. Resistência à Fixação Mecânica – Ancoragens ……64
4.4.3. Energia de Ruptura ……..66
4.5. Ensaios de Durabilidade ……...67
4.5.1. Introdução ……...67
4.5.2. Resistência ao Desgaste por Abrasão – Capon ……68
4.5.3. Resistência ao Gelo ……70
4.5.4. Resistência ao Envelhecimento Acelerado
por Exposição a SO_2 …….....73
4.5.5. Resistência ao Envelhecimento Acelerado
por Exposição a SO_2 com Matéria Particulada 74

4.5.6. Resistência à Cristalização de Sais – Nevoeiro Salino …….....78
4.5.7. Resistência à Acção de Soluções Ácidas [HCl, HNO_3 e H_2SO_4] ….....80

Capítulo 5 - Resultados Experimentais e Discussão…….....84
5.1. Ensaios de Identificação Microestrutural e Química ……84
5.1.1. Caracterização Petrográfica ……84
5.1.2. Porosidade Aberta ……...87
5.1.3. Composição Química ……..88
5.2. Ensaios de Identificação Físico-Mecânica ……89
5.2.1. Absorção de Água 89
5.2.2. Massa Volúmica ……..90
5.2.3. Resistência à Compressão Uniaxial …….…91
5.2.4. Resistência à Flexão sob Carga Centrada …….…92
5.2.5. Coeficiente de Dilatação Térmica Linear ……...……..…93
5.3. Ensaios de Desempenho em Obra ……94
5.3.1. Resistência à Fixação Mecânica – Ancoragens ……94
5.3.2. Energia de Ruptura ……..96
5.4. Ensaios de Durabilidade ……...97
5.4.1. Resistência ao Desgaste por Abrasão – Capon …….…97
5.4.2. Resistência ao Gelo ……98
5.4.2.1. Inspecção Visual …….....…98
5.4.2.2. Módulo de Elasticidade Dinâmico ……..98
5.4.2.3. Resistência à Flexão sob Carga Centrada ……..100
5.4.3. Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2 …..102
5.4.3.1. Inspecção Visual ……...102
5.4.3.2. Variação de Massa …….....104
5.4.3.3. Absorção de Água ……106
5.4.4. Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2 com Matéria Particulada ……..108
5.4.4.1. Análise da Matéria Particulada 108
5.4.4.2. Inspecção Visual 109
5.4.4.3. Variação de Massa …….……...113
5.4.4.4. Absorção de Água …….…115
5.4.4.5. Resistência à Compressão Uniaxial ……...116

5.4.5. Resistência à Cristalização de Sais – Nevoeiro Salino …….....118
5.4.5.1. Inspecção Visual ……...…118
5.4.5.2. Variação de Massa ……...……121
5.4.5.3. Porosidade Aberta ……122
5.4.5.4. Absorção de Água ……123
5.4.5.5. Massa Volúmica ……....124
5.4.5.6. Resistência à Compressão Uniaxial ……..125
5.4.6. Resistência à Acção de Soluções Ácidas
[HCl, HNO_3 e H_2SO_4] ……127
5.4.6.1. Inspecção Visual ……...127
5.4.6.2. Variação de Massa …….……...129

Capítulo 6 - Considerações Finais ……136

Bibliografia ……147

Índice de Figuras

Figura 1.1.1. - Metodologia sistemática para previsão da vida útil de produtos e componentes de construção [traduzido de EOTA (1999 b)].....4

Figura 1.3.1. - Volumes de exportação (≥ 4 Kton.) de Portugal para diferentes países, referentes ao ano de 2016 [Fonte: Montani (2017)].....14

Figura 1.3.2.1. - Produção de rochas ornamentais por distrito [Fonte: DGEG (2018)].....16

Figura 1.3.2.2. - Principais centros de produção de granito e rochas similares [adaptado de INETI (2001)].....17

Figura 1.3.2.3. - Produção de rochas ornamentais entre 2012 e 2016 [Fonte: DGEG (2018)].....17

Figura 1.3.2.4. - Produção por subsectores referentes ao ano de 2016 [Fonte: DGEG (2018)].....18

Figura 2.2.1. - Localização geográfica da pedreira de granito SPI (zona 1) e das pedreiras dos granitos RA, CA, RE e CE (zona 2) – [traduzido de Borges *et al.* (2011)]…....23

Figura 2.2.1.1. - Esboço geológico do batólito de Nisa - Albuquerque (sector português) onde se localiza a pedreira de granito SPI [adaptado de Solá (2007)] ……..25

Figura 2.2.1.2. – A – Esboço da distribuição dos batólitos graníticos Variscos na Ibéria e localização geológica da área B, localizada no limite entre as zonas Centro Ibérica e Ossa Morena. B – Mapa geológico simplificado do batólito de Nisa – Albuquerque e rochas encaixantes [in Solá, A.R. *et al*. (2009)] …….……..……...26

Figura 2.2.2. - Esboço geológico do batólito de Santa Eulália (*in* Menéndez *et al*. 2006) ……27

Figura 4.3.2. - Ensaio de absorção de água – detalhe dos provetes imersos em água corrente [tempo t_0 + (120 ± 5) min.] ……..58

Figura 4.3.4.1. - Ensaio de resistência à compressão uniaxial – provete de granito RE colocado entre os pratos da prensa hidráulica ……..60

Figura 4.3.4.2. - Ensaio de resistência à compressão uniaxial – detalhe do provete de granito RE colocado no adaptador, para a execução do ensaio ……60

Figura 4.3.5. - Ensaio de resistência à flexão sob carga centrada – esboço do dispositivo de aplicação da força (F) no provete. 1 – cutelo de carga; 2 – cutelos de apoio [adaptado de CT 118 – CEVALOR (2008b)] ……...61

Figura 4.3.6. - Ensaio de determinação do coeficiente de dilatação térmica linear – a) Provetes de granito RA preparados para ensaio, cortados em três direcções ortogonais principais (o entalhe que se observa na figura destina-se a acomodar o termopar no seu interior). b) Provete colocado no porta-provetes ……..63

Figura 4.4.2.1. - Resistência à Fixação Mecânica - esquema da montagem para ensaio de um provete sem planos de anisotropia, ensaio de identificação (NP EN 133364:2006) ……65

Figura 4.4.2.2. - Resistência à fixação mecânica. Medições a efectuar no provete antes do ensaio - d e d_1- e após o ensaio - b_A (NP EN 133364:2006) ……65

Figura 4.4.3. - Ensaio de energia de ruptura – equipamento para determinação da energia de ruptura por impacto (NP EN 14158:2005) ……..66

Figura 4.5.2. - Ensaio de resistência ao desgaste por abrasão – máquina de desgaste Capon (NP EN 14157:2007) ……..……...69

Figura 4.5.5.1. - Equipamento FEG-SEM utilizado ……...77

Figura 4.5.5.2. - Amostras colocadas no porta amostras do FEG-SEM ……..78

Figura 4.5.7.1. - Ensaio de resistência à acção de soluções acidificadas ….……82

Figura 4.5.7.2. - Ensaio de resistência à acção de soluções acidificadas – pormenor dos provetes de granito SPI ……82

Figura 5.1.1. - Aspecto macroscópico dos granitos Rosa Arronches (1), Cinzento Arronches (2), Rosa Santa Eulália (3), Cinzento Santa Eulália (4) e SPI (5) após polimento ……....86

Figura 5.4.3.1.1. - Imagens da superfície do granito RA numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2. Em b) pode observar-se oxidação de biotite ……..…….…….…103

Figura 5.4.3.1.2. - Imagens da superfície do granito CA numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2. Em b) pode observar-se oxidação de biotite invadindo o quartzo ……...103

Figura 5.4.3.1.3. - Imagens da superfície do granito RE numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2. Em b) pode observar-se microfissuração ao longo dos contactos do quartzo com o feldspato ……..104

Figura 5.4.3.1.4. - Imagens da superfície do granito CE numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2. Em b) pode observar-se uma ligeira oxidação de biotite ……...……..104

Figura 5.4.3.1.5. - Imagens da superfície do granito SPI numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2. Em b) pode observar-se uma muito ligeira oxidação de biotite ……...……...104

Figura 5.4.3.2. - Variação de massa acumulada (g) *versus* número de ciclos de exposição a atmosfera de SO_2 (dias) ……...106

Figura 5.4.4.2.1. - Imagens da superfície do granito RA: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO_2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO_2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO_2 com GPM ……110

Figura 5.4.4.2.2. - Imagens da superfície do granito CA: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO_2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO_2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO_2 com GPM ……110

Figura 5.4.4.2.3. - Imagens da superfície do granito RA: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO_2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO_2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO_2 com GPM ……111

Figura.5.4.4.2.4. - Imagens da superfície do granito CE: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO_2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO_2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO_2 com GPM ……111

Figura 5.4.4.2.5. - Imagens da superfície do granito SPI: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO_2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO_2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO_2 com GPM ……111

Figura 5.4.4.2.6. - Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais do granito RA, após exposição a atmosfera de SO_2 com PM ……112

Figura 5.4.4.2.7. - Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais do granito CA, após exposição a atmosfera de SO_2 com PM ……113

Figura.5.4.4.2.8. - Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais do granito RE, após exposição a atmosfera de SO_2 com PM …….113

Figura 5.4.4.2.9. - Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais dos granito CE e SPI (imagem à direita) após exposição a atmosfera de SO_2 com PM …….113

Figura 5.4.5.2.1. - Imagens da superfície do granito RA: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino ……...119

Figura 5.4.5.2.2. - Imagens da superfície do granito CA: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino ……...119

Figura 5.4.5.2.3. - Imagens da superfície do granito RE: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino ……...120

Figura 5.4.5.2.4. - Imagens da superfície do granito CE: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino ……...120

Figura 5.4.5.2.5. - Imagens da superfície do granito SPI: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino ……...120

Figura 5.4.6.1. - Imagens das alterações ocorridas nas superfícies dos granitos, após exposição às soluções acidificadas de HCl, H_2SO_4 e HNO_3 ……..129

Figura 5.4.6.2. - Variação de massa acumulada (g) *versus* tempo de imersão em solução acidificada de HCl (dias) ……...131

Figura 5.4.6.3. - Variação de massa acumulada (g) *versus* tempo de imersão em solução acidificada de H_2SO_4 (dias) ……...131

Figura 5.4.6.4. - Variação de massa acumulada (g) *versus* tempo de imersão em solução acidificada de HNO_3 (dias) ……...132

Fig.5.4.6.5. - Curva de degradação para o granito RA exposto à solução acidificada de HCl (90 dias) …….135

Fig.5.4.6.6. - Curva de degradação para o granito RA exposto à solução acidificada de H_2SO_4 (90 dias) …….135

Fig.5.4.6.7. - Curva de degradação para o granito RA exposto à solução acidificada de HNO_3 (90 dias) ……..136

Índice de Quadros

Quadro 2.1.1. - Propriedades químicas distintivas dos granitos tipo I e tipo S [adaptado de Chappell e White (2001)] …….……...21

Quadro 3.1.1. - Tipos de degradação da pedra natural, origem e descrição sumária [adaptado de Fitzner e Heinrichs (2002) e Vergés-Belmin (2008)] …….……...30

Quadro 4.5.3. - Ensaio de resistência ao gelo. Ciclo típico de gelo-degelo e limites de temperaturas superior e inferior admitidos [NP EN 12371:2010] ……72

Quadro 4.5.7. - Quadro resumo dos ensaios laboratoriais executados (identificação, desempenho em obra e durabilidade) ……..83

Quadro 5.1.1. - Caracterização petrográfica e mineralógica dos granitos estudados [Borges (1994); Borges *et al*. (2012) e Moura e Leite (2010)] ……...……86

Quadro 5.1.2. - Valores médios da porosidade aberta (p_0), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] …….87

Quadro 5.1.3. - Composição química dos granitos estudados, expressa como percentagem em massa dos óxidos indicados [Borges (1994); Borges *et al*. (2008) e Moura e Leite (2010)] ……88

Quadro 5.2.1. - Valores médios da absorção de água (A_b), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] …...……...…90

Quadro 5.2.2. - Valores médios da massa volúmica ρ_b, desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] …...……91

Quadro 5.2.3. - Valores médios da resistência à compressão uniaxial (R), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] …....92

Quadro 5.2.4. - Valores médios da resistência à flexão sob carga centrada R_{tf}, desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……..……..93

Quadro 5.2.5. - Valores médios do coeficiente de dilatação térmica linear (α_i), valoresmáximos (máx.) desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……94

Quadro 5.3.1. -Valores médios da resistência à fixação mecânica (F), desvio padrãoamostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ….....95

Quadro 5.3.2. - Valores médios da energia de ruptura (W), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...…...96

Quadro 5.4.1. - Valores médios da resistência ao desgaste por abrasão-Capon, desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……97

Quadro 5.4.2.2. - Valores médios do módulo de elasticidade dinâmico inicial (Ed_l), após exposição a 56 ciclos de gelo-degelo (Ed_{lg}), variação percentual (Δ - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……99

Quadro 5.4.2.3.1. - Valores médios da resistência à flexão sob carga centrada inicial (R_{tf}), após exposição a 56 ciclos de gelo-degelo (R_{tfg}), variação percentual (Δ - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……100

Quadro 5.4.2.3.2. - Normas europeias para produtos em pedra natural publicadas pelo CEN, com o objectivo final de declaração de desempenho e marcação CE ……...101

Quadro 5.4.2.3.3. - Normas europeias para produtos em pedra natural e propriedades a considerar para avaliação da resistência ao gelo (ensaio tecnológico) …….……..102

Quadro 5.4.3.2. - Valores médios da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……105

Quadro 5.4.3.3. - Valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), após exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2, variação percentual ocorrida (ΔA_b - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...…107

Quadro 5.4.4.3. - Valores médios da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a atmosfera de SO_2 com PM, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...…114

Quadro 5.4.4.4. - Valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), após exposição a atmosfera de SO_2 com PM, variação percentual ocorrida (ΔA_b - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...116

Quadro 5.4.4.5. - Valores médios da resistência à compressão uniaxial inicial (R), após exposição a atmosfera de SO_2 com PM (R_{SPM}), variação percentual (Δ - %) desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……117

Quadro 5.4.5.2. - Valores médios da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……122

Quadro 5.4.5.3. - Valores médios de porosidade aberta inicial (p_0), e final (p_n), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……123

Quadro 5.4.5.4. - Valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (ΔA_b - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……124

Quadro 5.4.5.5. - Valores médios da massa volúmica inicial (ρ_b) e final (ρ_{bn}), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (ΔA_b - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……...……125

Quadro 5.4.5.6. - Valores médios da resistência à compressão uniaxial inicial (R) e final (R_n), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (ΔA_b - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x] ……..127

Quadro 5.4.6.2. - Valores da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a seis ciclos de ataque com soluções acidificadas e variação ocorrida (Δm - g) ……130

Quadro 6.1. - Quadro resumo onde se apresentam os principais resultados obtidos, após a exposição dos granitos às atmosferas agressivas simuladas ……138

Índice de Tabelas

Tabela 1.1.1. - Valores mínimos para a vida útil de projecto sugeridos pela norma ISO15686 -1:2011 [adaptado de ISO 15686 -1:2011] ……...…2

Tabela 1.1.2. - Categorias de vida útil de projecto para edifícios [adaptado de Hernández-Moreno *et al*. (2014)] …….2

Tabela 1.1.3. - Vida útil dos produtos de construção em função da vida útil das construções [adaptado de EOTA (1999a)] ……3

Tabela 1.2.1. - Principais zonas climáticas da Europa - classificação de Köppen-Geiger [adaptado de Kottek *et al*. (2006) e PVSITES (2016)] …….……..9

Tabela 1.2.2. - Principais zonas climáticas da Europa - classificação EOTA [traduzido de I-STONE (2008)] ……10

Tabela 1.2.3. - Cidades nas zonas climáticas NZEB [traduzido de PV Sites (2016)]…...11

Tabela 1.2.4. - Estratégias de construção em diferentes climas [traduzido de PV Sites 2016)] ……..11

Tabela 5.4.4.1. - Percentagens de concentração dos principais óxidos de elementos maiores, detectados na análise de elementar por FRX da matéria particulada GPM e DPM ……..108

Simbologia e Acrónimos

A – Área da secção transversal do provete (mm^2)

A_b – Absorção de água (%)

A_{b0} – Absorção de água inicial (%)

A_{bn} – Absorção de água final (%)

AENOR – *Associación española de normalización y certificación*

AFM – *Atomic force Microscopy*

BC – *Black carbon* (ou EC – Carbono elementar)

BET – Teoria de adsorção cujo nome é originado dos nomes dos seus autores Brunauer, Emmett e Teller

CA – Granito cinzento Arronches

CCE – Evento climático crítico

CE – Granito cinzento Santa Eulália (ou Cinzala)

CEN – Comité europeu de normalização

CIPW – Composição normativa (Norma) de Cross, Iddings, Pirsson e Washington

COMPO – Imagens de contraste de número atómico (electrões retrodifundidos)

CPME – Complexo plutónico de Monforte-Santa Eulália

CSA – *Canadian standards association*

CV – Coeficiente de variação (%)

DGEG – Direcção geral de energia e geologia

DPM – Matéria particulada proveniente da exaustão de veículos a diesel

DRX – Difracção de raios X

Ed_1 – Módulo de elasticidade dinâmico inicial

EOTA – *European organization for technical approvals*

F – Força de ruptura (N)

FEG-SEM – *Field emission gun scanning electron*

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*

FRX – Fluorescência de raios X

GPM – Matéria particulada proveniente da exaustão de veículos a gasolina

GPR – *Ground penetration radar*

INE – Instituto nacional de estatística

ISA – Índice de saturação em alumina

ISO – *International organization for standardization*

LIDAR – *Light detection and ranging*

LVDT – *Linear velocity displacement transducer*

md – Massa seca

MEM – *Micro-erosion meter*

mh – Massa imersa

Mn – Valores médios da massa final

Mo – Valores médios da massa inicial

ms – Massa saturada

NC – Nomenclatura combinada

NMR – *Nuclear magnetic resonance*

NZEB – *Nearly zero energy buildings*

PM – Matéria particulada

PME's – Pequenas e médias empresas

p_0 – Porosidade aberta (%)

R – Resistência à compressão uniaxial [$N.mm^{-2}$ (MPa)]

R_{tf} – Resistência à flexão sob carga centrada [$N.mm^{-2}$ (MPa)]

R_{tfg} – Resistência à flexão após 56 ciclos de gelo-degelo (MPa)

RA – Granito Rosa Arronches

RE – Granito Rosa Santa Eulália

R_n – Resistência à compressão uniaxial após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino (MPa)

R_{SPM} – Resistência à compressão uniaxial após exposição a atmosfera de SO_2 com PM (MPa)

s – Desvio padrão amostral

SEM – *Scanning electron microscopy* (microscopia electrónica de varrimento)

SEI – Imagens da topografia, plano tridimensional (electrões secundários)

SHGC – *Solar heat gain coefficient*

SPI – Granito Cinzento de Alpalhão ou Azul de Alpalhão

SR – *Synchroton radiation*

UNE – *Una norma española*

VOC_s – Compostos orgânicos voláteis

VSI – *Vertical Scanning Interferometry*

W – Energia de ruptura (J)

ZCI – Zona centro ibérica

ZOM – Zona de ossa morena

α_i – Coeficiente de dilatação térmica linear na direcção *i* (ºC^{-1})

α_r – Coeficiente de dilatação térmica linear da amostra de referência (ºC^{-1})

ΔA_b – Variação da absorção de água (%)

Δm – Variação de massa (%)

$\Delta \rho_b$ – Variação da massa volúmica (%)

ΔR – Variação da resistência à compressão uniaxial (%)

$\delta^{18}O$ – Valor do isótopo de oxigénio ^{18}O na rocha estudada

εNdi – Razão isotópica de Nd na rocha estudada

εsi – Dilatação térmica linear unitária do provete na direcção i (10^{-6})

ε_r – Dilatação térmica linear unitária da amostra de referência (10^{-6})

ρ_b – Massa volúmica aparente (kg.m^{-3})

ρ_{bn} – Massa volúmica após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino (kg.m^{-3})

ρ_{rh} – Massa volúmica da água a 20 ºC (kg.m^{-3})

Capítulo 1 – Enquadramento Geral

1.1. Enquadramento, Objectivos e Organização da Dissertação

A presente dissertação tem como principal objectivo a análise do comportamento de cinco rochas ígneas graníticas exploradas no NE Alentejano (distrito de Portalegre), em termos da manutenção ou alteração (e respectiva extensão) do seu padrão ornamental, das suas características microestruturais, físico-mecânicas e de durabilidade, quando expostas a atmosferas agressivas e/ou condições climáticas extremas.

Em simultâneo, analisam-se as respectivas implicações tecnológicas na sua utilização como material de construção, avaliando a sua conformidade (ou desconformidade) com os normativos europeus em vigor para os produtos de pedra natural, nas diferentes utilizações que lhe podem ser dadas no sector da construção.

Constitui igualmente objectivo deste trabalho, a análise da evolução de degradação dos materiais seleccionados para estudo, quando expostos aos diferentes meios agressivos, simulados através da realização de ensaios laboratoriais de envelhecimento acelerado/ensaios sob atmosferas controladas.

Um outro objectivo deste estudo consiste em contribuir para o conhecimento mais abrangente e holístico destes materiais por parte dos diferentes intervenientes no sector da construção (arquitectos, engenheiros, fornecedores do produto, empresários do sector da pedra natural, etc.) de modo a que venham a ser utilizados adequadamente, face às condições a que serão expostos e às funções que se pretendem que venham a desempenhar durante o seu tempo de vida útil - período de tempo, após construção, para o qual o edifício, ou os seus elementos, igualam ou excedem os requisitos mínimos de desempenho (ISO 15686-1:2011).

O tempo de vida útil de um edifício pode ser determinado de acordo com a metodologia especificada na norma ISO 15686-1:2011. Esta mesma norma preconiza valores mínimos para a vida útil de projecto de edifícios (vida útil considerada pelo projectista como base para as suas especificações) em função dos seus componentes, tendo em consideração a respectiva necessidade de manutenção - tabela 1.1.1.

Tabela 1.1.1. - Valores mínimos para a vida útil de projecto (anos) sugeridos pela norma ISO 15686-1:2011 [adaptado de ISO 15686-1:2011].

Vida útil de projecto do edifício	Elementos inacessíveis ou estruturais	Elementos cuja substituição é difícil ou dispendiosa	Elementos facilmente substituíveis	Instalações e equipamentos
Ilimitada	Ilimitada	100	40	25
150	150	100	40	25
100	100	100	40	25
60	60	60	40	25
25	25	25	25	25
15	15	15	15	15
10	10	10	10	10

A durabilidade, segundo a norma ISO 15686-1:2011, é a capacidade de um edifício (ou de uma sua parte) para desempenhar a sua função durante um determinado intervalo de tempo, sob a acção dos agentes presentes em serviço. De acordo com esta norma, a durabilidade do edifício é limitada pela durabilidade dos elementos do mesmo que não podem ser substituídos, ou cuja substituição se mostre demasiado difícil ou dispendiosa.

Ainda relativamente à vida útil de projecto para edifícios, a norma canadiana CSA S478-95:2001 (equivalente à norma ISO 15686-1:2011) apresenta diferentes categorias, referindo alguns exemplos – tabela 1.1.2.

Tabela 1.1.2. - Categorias de vida útil de projecto para edifícios, segundo a norma CSA S478-95:2001 [adaptado de Hernández-Moreno *et al*. (2014)].

Categoria	Vida útil de projecto (anos)	Exemplos
Temporário	≤ 10	Edifícios temporários, escritórios de vendas, edifícios para exibições temporárias.
Curta duração	10 – 25	Edifícios escolares temporários.

Tabela 1.1.2. (cont.) - Categorias de vida útil de projecto para edifícios, segundo a norma CSAS478-95:2001 [adaptado de Hernández-Moreno *et al*. (2014)].

Categoria	Vida útil de projecto (anos)	Exemplos
Média duração	25 - 49	Maioria dos edifícios industriais e das estruturas de estacionamento.
Longa duração	50 -99	Maioria dos edifícios residenciais, comerciais, escritórios, saúde, educação, estacionamento.
Permanente	≥ 100	Edifícios monumentais, edifícios do tipo patrimonial (museus, galerias de arte e arquivos).

O conceito de vida útil (ou tempo de serviço) para um material de construção, apresentado no documento guia GD 002 elaborado pela EOTA (1999 a) é o período de tempo durante o qual o desempenho do produto será mantido a um nível compatível com a satisfação dos requisitos.

Este documento apresenta uma classificação para a vida útil dos produtos de construção, em função da vida útil considerada para as construções e da facilidade de reparação e/ou substituição desses mesmos produtos patente na tabela 1.1.3.

Tabela 1.1.3. - Vida útil dos produtos de construção em função da vida útil das construções [adaptado de EOTA (1999 a)].

Vida útil das construções (anos)		Vida útil dos produtos de construção (anos)		
		Categoria		
Categoria	Anos	Reparáveis ou de fácil substituição	Reparáveis ou substituíveis com algum esforço	Para toda a vida da construção
Pequena	10	10	10	10
Média	25	10	25	25
Normal	50	10	25	50

Longa	100	10	25	100

No que respeita à determinação e/ou previsão da vida útil dos produtos, o documento guia GD 003 elaborado pela EOTA (1999 b) apresenta uma metodologia, esquematizada na figura 1.1.1. Esta propõe um estágio inicial de definição do problema no qual se estabelece o que se espera do produto (relativamente ao seu desempenho e finalidade), o contexto do edifício (i.e., a consideração de aspectos como o clima e/ou o local onde o mesmo se vai situar), os requisitos de desempenho e a caracterização do produto.

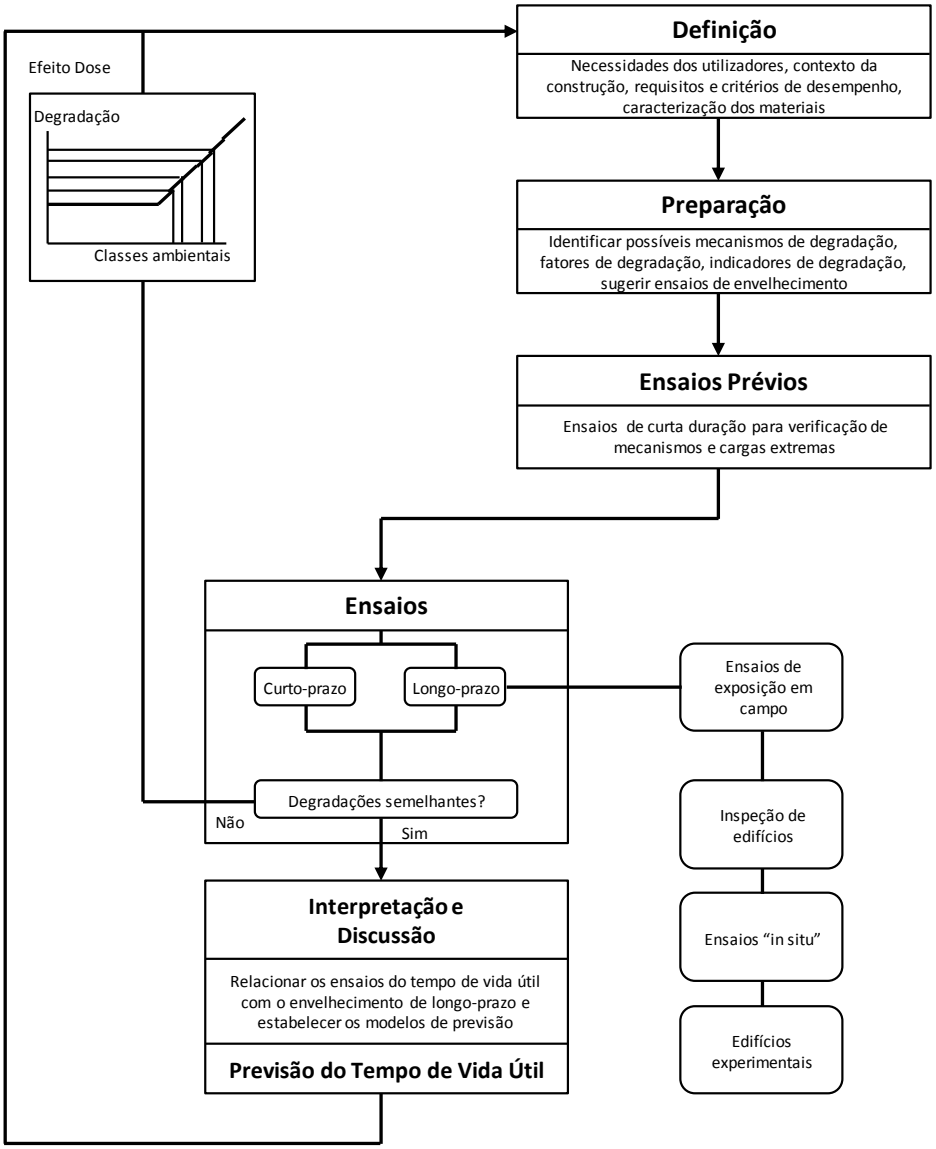


Figura 1.1.1. – Metodologia sistemática para previsão da vida útil de produtos e componentes de construção [traduzido de EOTA (1999 b)].

Com base na informação obtida nesta fase são identificados os possíveis mecanismos de degradação, os factores e indicadores de degradação e os ensaios de envelhecimento, constituindo-se deste modo o designado estágio de preparação.

Posteriormente segue-se um período de pré-teste envolvendo a realização de ensaios de curta duração, possivelmente sob condições extremas, por forma a verificar a validação dos mecanismos de degradação propostos e os efeitos de cargas extremas. Após esta fase seguem-se ensaios de curta e longa duração com o objectivo de verificar que a degradação alcançada é semelhante em ambos os casos. Se tal ocorrer, os resultados dos ensaios de curta duração podem ser utilizados para predizer a vida útil, caso contrário o processo é repetido sob diferentes condições até ser alcançada uma semelhança.

A determinação da vida útil prevista pode ser efectuada a partir da construção de funções de desempenho *versus* tempo (ou de degradação) nas condições ambientais de exposição ou, caso estas condições não incluam aquelas em que o componente de construção vai ser avaliado, através da determinação da função de desempenho versus tempo na condição desejada – *dose response*, através da modelação/extrapolação/interpolação das primeiras.

O conhecimento do comportamento dos materiais estudados quando expostos a atmosferas mais agressivas e/ou condições climáticas extremas pode vir a traduzir-se numa mais-valia para o sector empresarial, contribuindo para uma maior penetração da pedra natural portuguesa no competitivo mercado internacional.

Considerando a impossibilidade, de carácter não só temporal (devido ao tempo demasiadamente longo de que os ensaios laboratoriais de durabilidade se revestem) mas também relacionada com restrições de natureza económica e/ou laboratorial, de se proceder à análise exaustiva da acção das potenciais atmosferas agressivas e/ou condições climáticas extremas a que uma pedra natural pode vir a ser exposta, optou-se por efectuar a avaliação face a uma condição climática extrema – gelivação – e quatro atmosferas agressivas: sulfatada simples, sulfatada com matéria particulada, salina e ácida.

A gelivação é um processo que está presente em climas caracterizados por períodos regulares de temperaturas negativas e, não obstante Portugal ser um país pouco afectado por este processo, esta condição climática foi seleccionada tendo em consideração que a pedra natural portuguesa (onde se incluem os granitos estudados) é exportada para países de latitudes mais elevadas, sendo que mais recentemente os industriais do sector procuram explorar novos mercados, designadamente a Polónia, Rússia, República Checa e Cazaquistão, entre outros.

O trabalho de investigação foi desenvolvido em três fases. Numa primeira fase foram realizados ensaios de caracterização petrográfica, física e mecânica (de acordo com as normas europeias em vigor) antes da exposição a qualquer atmosfera agressiva ou condição climática extrema.

Esta avaliação prévia considera-se determinante para que se possa atingir o objectivo principal desta dissertação, não obstante o catálogo de rochas ornamentais sequencial (disponível em http://rop.lneg.pt/rop/?&lg=pt) apresentar valores para estas características, pese embora o mesmo tenha sido desenvolvido há já cerca de vinte anos.

Das cinco litologias em estudo, apenas uma foi objecto de actualização das suas características físicas e mecânicas, em Outubro de 2012 (numa fase posterior ao início deste trabalho), no âmbito do PA1 do Cluster da Pedra Natural (COMPETE/QREN/UNIÃO EUROPEIA).

Numa segunda fase submeteram-se as rochas estudadas a cada um dos cinco ambientes experimentais anteriormente referidos, sendo esta a fase do trabalho que mais se prolongou no tempo.

Apesar dos ensaios de durabilidade serem vulgarmente designados como "ensaios de envelhecimento acelerado" [pelo facto de se pretender simular num curto espaço de tempo (através de atmosferas laboratoriais controladas) a acção dos mesmos mecanismos que num processo natural de actuação se processam durante séculos] os mesmos têm uma duração temporal ainda bastante significativa.

Numa terceira fase reavaliaram-se algumas das principais propriedades petrográficas, físicas e mecânicas após a exposição a cada um dos ambientes agressivos, para averiguação das alterações sofridas e respectivas implicações tecnológicas quanto à sua utilização como material de construção.

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos, aos quais se seguem as referências bibliográficas.

No presente capítulo é efectuada uma introdução ao trabalho desenvolvido (na qual se descreve o seu âmbito, justificação, objectivos e estrutura). Apresenta-se uma caracterização sumária do clima de Portugal e da Europa e efectua-se uma breve descrição e análise do sector das rochas ornamentais.

Após o enquadramento geral, a que corresponde o actual capítulo, surge o Capítulo 2, no qual é apresentada a caracterização geológica e a localização geográfica dos materiais estudados. Este Capítulo inicia-se com uma exposição dos critérios utilizados para a selecção do material a estudar, à qual se segue a localização geográfica

das pedreiras seleccionadas para a obtenção do material pétreo utilizados nos ensaios laboratoriais. Efectua-se o enquadramento geológico dos granitos estudados, fazendo-se também uma referência aos estudos anteriores efectuados por diversos autores. Analisa-se a génese, mecanismos de implantação e relações petrogenéticas dos dois batólitos a que os materiais estudados pertencem: batólito de Nisa-Albuquerque e complexo plutónico de Monforte-Santa Eulália.

No Capítulo 3 apresenta-se o estado da arte mediante a recolha e análise bibliográfica da informação relevante acerca dos mecanismos de degradação / deterioração / durabilidade da pedra natural, fazendo-se referência a alguns dos estudos que têm vindo a ser desenvolvidos por diversos autores relativamente aos mecanismos referidos. O capítulo inicia-se com uma apresentação de conceitos fundamentais e definições de termos utilizados ao longo da dissertação e que relevam para os capítulos subsequentes. São apresentadas e discutidas as causas, mecanismos e principais tipos de degradação da pedra natural. Este capítulo inclui ainda uma referência às técnicas de avaliação do processo de degradação da pedra natural frequentemente utilizadas.

No capítulo 4 é apresentada a metodologia utilizada para a caracterização do material em estudo, tendo presente os objectivos enunciados no Capítulo 1. Este inicia-se com uma breve introdução, onde se expõe a opção seguida no que se refere aos ensaios laboratoriais executados. Apresentam-se em seguida as normas adoptadas e todos os procedimentos e metodologias de ensaio utilizados para a realização dos ensaios laboratoriais de identificação microestrutural e química, de identificação físico - mecânica, de desempenho em obra e de durabilidade.

O capítulo 5 apresenta os resultados experimentais obtidos para todos os ensaios realizados, efectuando-se no final de cada sub - capítulo uma análise, discussão e síntese dos mesmos. Neste capítulo relacionam-se ainda os resultados obtidos após a exposição a cada uma das atmosferas agressivas e/ou condições climáticas extremas seleccionadas, com as implicações tecnológicas da utilização do material estudado como material de construção, avaliando a sua conformidade (ou desconformidade) com os normativos europeus em vigor para os produtos de pedra natural, nas diferentes utilizações que lhe podem ser dadas no sector da construção.

No Capítulo 6 apresenta-se uma discussão global dos resultados experimentais obtidos ao longo de todo o trabalho laboratorial desenvolvido e uma análise crítica dos aspectos mais relevantes.

É igualmente avaliado o cumprimento dos objectivos propostos e indicam-se trabalhos futuros que poderão contribuir para o desenvolvimento do tema abordado.

1.2. Caracterização climática Portugal e Europa

Uma das principais causas de degradação da pedra natural quando aplicada como material de construção consiste na acção dos agentes atmosféricos naturais a que a mesma fica exposta durante o seu tempo de vida útil. O bom desempenho em obra dos materiais pétreos dependerá das suas características intrínsecas, das condições de aplicação e das condições ambientais presentes no local em que serão aplicados.

Portugal é um país produtor de pedra natural, com uma indústria tradicionalmente exportadora para mercados de diferentes latitudes, em função do tipo de produto considerado, sendo que mais recentemente procura explorar novos mercados de modo a contornar quer o decréscimo da procura interna quer o decréscimo da procura dos principais destinos de exportação tradicionais, devido à crise económica que a Europa tem atravessado.

Contudo, a exportação para o conjunto dos países membros da União Europeia (de onde se destacam países como Espanha, França e Alemanha), quando se consideram as principais tipologias dos produtos em pedra natural, ainda prevalece largamente sobre o restante mercado, pelo que se torna importante analisar as condições climáticas presentes na Europa.

As condições climáticas características do país importador onde se pretende aplicar uma determinada pedra natural podem diferir significativamente daquelas que presidem ao local de onde foram extraídas (país produtor/exportador) implicando, por conseguinte, uma modificação mais ou menos extensa e/ou mais ou menos célere, do seu aspecto macroscópico e estrutura, por força do reequilíbrio estrutural dos minerais que a compõem, face às novas condições a que será submetida.

De um modo geral, o norte da Europa caracteriza-se por apresentar invernos mais longos e frios e verões mais curtos e frescos do que o sul. Por outro lado, no leste europeu os invernos são mais longos e frios e os verões mais curtos e quentes do que no oeste. No que se refere à precipitação, a maior parte da Europa tem valores anuais de 50 $cm.ano^{-1}$ a 150 $cm.ano^{-1}$, podendo chegar a valores superiores a 200 $cm.ano^{-1}$ em áreas situadas a oeste de cadeias montanhosas, como o oeste de Inglaterra e da Noruega (I-STONE, 2008).

A classificação climática que continua a ser habitualmente utilizada é a de Köpen-Geiger. Contudo, têm vindo a ser desenvolvidas e utilizadas outras classificações climáticas da Europa, com o objectivo de definir zonas climáticas com características similares para a determinação de características de aplicação prática e específicas do ponto de vista da engenharia, tais como, por exemplo, a classificação EOTA (I-STONE, 2008) relacionada com a determinação do tempo de serviço de produtos e materiais de construção e a classificação NZEB (PV Sites, 2016) que se relaciona com a análise de condições climáticas que afectam o comportamento térmico e o consumo específico de energia dos edifícios (velocidade e direcção do vento, temperatura exterior, radiação solar e radiação infra - vermelha) que afectam o comportamento térmico e o consumo específico de energia dos edifícios.

De acordo com a classificação de Köpen-Geiger existem quatro zonas climáticas prevalecentes na Europa: Csa (Clima Mediterrânico), Cfb (Clima Oceânico/Temperado Marítimo), Dfb (Clima Continental Húmido) e Dfc (Clima Continental/Clima Sub-Ártico) – tabela 1.2.1.

Tabela 1.2.1. - Principais zonas climáticas da Europa – classificação de Köppen-Geiger [adaptado de Kottek *et al*. (2006) e PVSITES (2016)].

Zona	Designação/Descrição	Intervalos de Temperatura
Z1 – Csa	Clima Mediterrânico – temperado com verão quente e seco.	-3ºC < T min.< +18ºC T máx. ≥ + 22ºC
Z2 – Cfb	Clima Oceânico/Temperado Marítimo - temperado sem estação seca, com chuvas abundantes e bem distribuídas ao longo de todo o ano, sendo o verão bastante fresco e húmido.	-3ºC < T min.< +18ºC T máx. < 22ºC
Z3 – Dfb	Clima Continental Húmido - continental sem estação seca. Ocorrência de chuvas no verão, ou ao longo de todo o ano e verão temperado.	T min.< -3ºC T máx. < 22ºC T média do ar nos 4 meses mais quentes > 10ºC
Z4 – Dfc	Clima Continental/Clima Subártico - frio, sem estação seca e com verão frio.	T min. > - 38ºC T máx. < 22ºC T média do ar > 10ºC durante menos de quatro meses.

O clima mediterrânico ocorre na Europa meridional, designadamente em Portugal (que tem igualmente influência do clima oceânico) no sul de Espanha, no sul de França e no centro e sul de Itália.

No litoral atlântico de França e da Alemanha, nas regiões norte e centro de Portugal e de Espanha, no centro de França e no norte de Itália ocorre o clima oceânico ou temperado marítimo.

O clima continental húmido é característico do centro-norte da Itália, interior de França e do centro e sudoeste da Alemanha.

Nos países da chamada Europa de leste e no centro da Europa o clima que prevalece é o clima continental/subártico.

De acordo com a classificação EOTA, e num contexto de avaliação da vida útil de produtos de construção, a Europa pode dividir-se, quanto à temperatura (com base nas condições climáticas gerais) em três zonas distintas: A, B e C - tabela 1.2.2.

Tabela 1.2.2. - Principais zonas climáticas da Europa – classificação EOTA [traduzido de I-STONE (2008)].

Zona	Condições Inverno (Dez, Jan, Fev)	Condições de Verão (Jun, Jul, Ago)
ZA	Invernos frios. Vários meses com T raramente > 0ºC Tméd. diária < 0ºC e Tmin. pode ser < -30ºC	T máx raramente > + 30ºC
ZB	Invernos moderados. Formação de gelo frequente. 0ºC < Tméd. diária < +5ºC Tmin. pode ser < - 20ºC	T máx ocasionalmente > + 30ºC
ZC	Invernos quentes. Formação de gelo infrequente. Tméd. diária > +5ºC	T máx frequentemente > + 30ºC Ocasionalmente > + 40ºC
Regiões Montanhosas acima de 1000m	Condições da Zona A	Condições das zonas C ou B

Atendendo à descrição apresentada na tabela 1.2.2., de um modo geral, poder-se-á dizer que apenas as regiões do centro da Europa e da Europa de leste se enquadram na Zona A.

No que respeita à classificação NZEB, a mesma pretende analisar as condições climáticas que afectam o consumo de energia, com o objectivo de definir zonas climáticas com características semelhantes de modo a determinar as tecnologias mais apropriadas a utilizar em cada região europeia.

De acordo com esta perspectiva, os países europeus foram enquadrados em cinco zonas climáticas pela Ecofys (PV Sites, 2016) - tabela 1.2.3.

Tabela 1.2.3. - Cidades nas zonas climáticas NZEB [traduzido de PV Sites (2016)].

Zonas	Cidades	Köppen
Zona 1	Atenas – Larnaca – Luga – Catania – Sevilha - Palermo	Csa
Zona 2	Lisboa – Madrid – Marselha - Roma	Csa/Cfb
Zona 3	Bratislava – Budapeste – Liubliana – Milão - Veneza	Dfb
Zona 4	Amsterdão – Berlim – Bruxelas – Copenhaga – Dublin – Londres – Macon - Nanci – Paris – Praga - Varsóvia	Cfb/Dfb
Zona 5	Helsínquia – Riga – Estocolmo – Gdansk - Tovarense	Dfc

Tendo em consideração a classificação de Köppen-Geiger, existem por vezes alguns países que estão divididos entre duas áreas (como por exemplo a Suécia, que no sul pertence à zona Dfb, enquanto no centro e norte pertence à zona Dfc) sendo que nas zonas NZEB não existe diferença entre estas duas classificações [PV Sites (2016)] o que implica a consideração das circunstâncias locais quando se considera esta classificação.

A tabela 1.2.4. apresenta as estratégias de construção a adoptar em cada uma das zonas NZEB.

Tabela 1.2.4. - Estratégias de construção em diferentes climas [traduzido de PV Sites 2016)].

Köppen	ECOFYS	Tipologia NZEB
Csa – clima quente e seco	Zona 1 e 2 – Temperado com verão quente e seco	Envolvente do edifício muito bem isolada com fenestração limitada; vidros com coeficiente de ganho de calor solar (SHGC) muito baixo e protegido da luz solar no verão; cores exteriores reflectoras ou frias; equipamento de AC solar e ventilação nocturna.

Tabela 1.2.4. (cont.) - Estratégias de construção em diferentes climas [traduzido de PV Sites 2016)].

Köppen	ECOFYS	Tipologia NZEB
	Dfb – clima temperado e húmido	Envolvente do edifício moderadamente isolada com área de fenestração tendo baixo SHGC e dispositivos de sombreamento efectivos, coberturas vegetais e/ou envolventes exteriores reflectoras. É necessário investimento em ventilação.
Cfb – clima temperado.	Zona 4 – temperado, sem estação seca e com verão temperado	Envolvente do edifício bem isolada com fenestração suficiente (SHGC moderado a elevado, valor U baixo a muito baixo); dispositivos de sombreamento requeridos para prevenção de eventual aquecimento excessivo no verão; massa térmica e ventilação equilibrada com recuperação de calor é benéfica. Ventilação nocturna.
Dfc – clima frio	Zona 5 – frio, sem estação seca e com verão frio	Design compacto, com componentes da envolvente do edifício muito bem isoladas; a área de fenestração total deve ser limitada, com valor U muito baixo e SHGC elevado; massa térmica e ventilação equilibrada com recuperação de calor.

1.3. O Sector das Rochas Ornamentais

1.3.1. Análise Global do Sector Ornamental

De acordo com o XXVIII relatório de mármore e pedras do mundo (Montani, 2017), o sector da pedra natural apresentou no ano de 2016, em termos globais, um acréscimo de produção na ordem dos três pontos percentuais. Os mercados confirmaram a tendência para um maior desenvolvimento do consumo de materiais domésticos, como resultado da expansão tecnológica e investimentos produtivos em países terceiros e em simultâneo com a oportunidade para eliminar os custos de transporte.

Relativamente ao número de países que se destacam neste sector, este continua limitado a um pequeno grupo liderado pela China e Índia, a que se juntam a Turquia, Brasil, Espanha e Portugal, pela capacidade de combinarem funcionalmente produção e exportação.

Do ponto de vista de *commodity* a produção de materiais calcários continua a representar a maioria, no entanto, verificou-se um aumento significativo na produção de granito e outras rochas siliciosas, induzido por esses países líderes, particularmente pela Índia, líder tradicional na produção e exportação de granito. Ainda segundo Montani (2017) é cada vez mais significativa a contribuição da Ásia, cuja quota atingiu quase 2/3 do total, correspondendo a mais de 90 milhões de toneladas brutas, enquanto a da Europa diminuiu.

A China, Índia e Turquia juntos, foram responsáveis por mais de 55% da produção mundial, enquanto situações menos positivas continuam a verificar-se na Europa, particularmente em Itália, Portugal e Grécia, também à luz de uma procura interna tendente à estagnação, tendo ainda assim contribuído com cerca de 15% (Itália, Espanha, Portugal, França e Grécia).

Em termos de sectores individuais, e no que respeita às rochas siliciosas, a Índia é o país com a maioria absoluta de remessas brutas, que atingiu os 53%, com um crescimento de cerca de oito pontos percentuais, enquanto a China confirma ser o seu principal comprador, com uma participação de 37,6%.

No que respeita a Portugal, foi escolhida uma estratégia defensiva com uma diminuição da exportação. Por outro lado, o mercado interno parece ter sido capaz de absorver a parte excedente, ainda que com algum sacrifício no valor do preço. Como principais países importadores na Europa destacam-se a Alemanha, Reino Unido e França, onde a produção interna é claramente insuficiente para a procura do mercado.

O gráfico da figura 1.3.1. apresenta os volumes de exportação de Portugal, referentes ao ano de 2016, para os diferentes países, por tipologia de produto, de acordo com a nomenclatura combinada (NC) constante em INE (2013).

De acordo com os dados apresentados no gráfico da figura 1.3.1., podemos observar que, no que concerne aos produtos com NC 25.16 (Produtos siliciosos em bruto - granito, pórfiro, basalto, arenito e outras pedras de cantaria ou de construção, mesmo desbastados ou simplesmente cortados à serra ou por outro meio, em blocos ou placas de forma quadrada ou rectangular) o principal destino de exportação foi a Espanha (com 174

kton.) seguido da China (embora com um volume de exportação inferior a metade, 75 kton.), tendo o valor total de exportação atingido 363 kton.

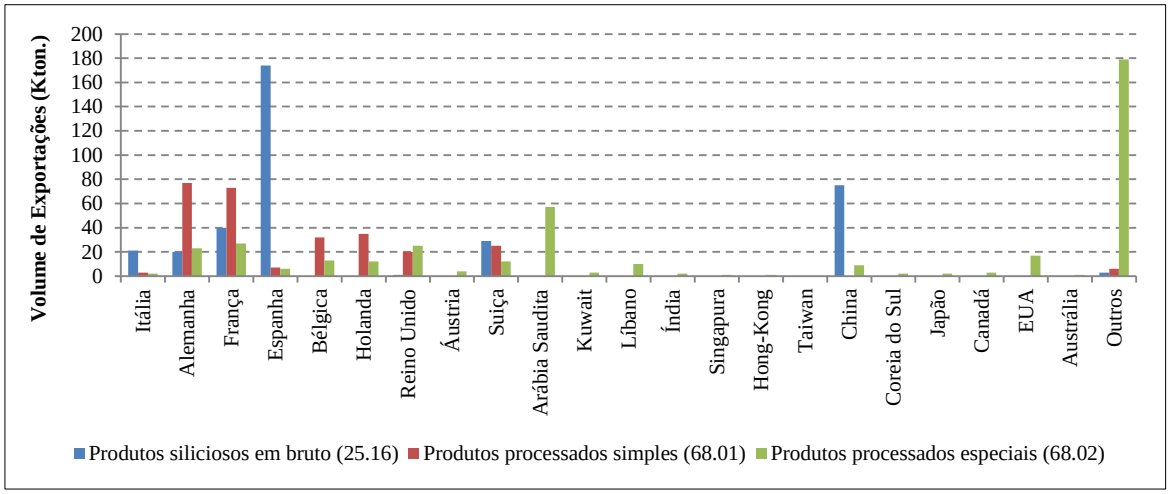


Figura 1.3.1. - Volumes de exportação (≥ 4 kton.) de Portugal para diferentes países, referentes ao ano de 2016 [Fonte: Montani (2017)].

Os produtos processados simples [NC 68.01 - Pedras para calcetar, lancis e placas (lajes) para pavimentação, de pedra natural (excepto a ardósia)] foram maioritariamente exportados para os países da Europa (destacando-se a Alemanha e a França, com respectivamente, 77 kton. e 73 kton.), totalizando um valor de volume de exportações de 334 kton.

No que respeita aos produtos processados especiais [NC 68.02 - Pedras de cantaria ou de construção trabalhadas (excepto de ardósia) e obras destas pedras, excepto as da posição 68.01; cubos, pastilhas e artigos semelhantes, para mosaicos, de pedra natural (incluindo a ardósia), mesmo com suporte; grânulos, fragmentos e pós, de pedra natural (incluindo a ardósia), corados artificialmente] encontram expressão mais significativa em outros países (179 kton.) e na Arábia Saudita (57 kton.) seguidos da França, Reino Unido e Alemanha (com valores de volume de exportação na ordem das duas dezenas de quilotoneladas) e dos EUA (17 kton.). Estes produtos totalizaram um volume de exportação de 410 kton.

1.3.2. Análise do Sector Ornamental em Portugal

O sector das rochas ornamentais portuguesas é um subsector da indústria mineira que compreende a extracção e transformação de três grandes grupos de pedra natural: mármores e rochas carbonatadas, granitos e rochas similares (granito, sienito nefelínico, serpentinito e pórfiro ácido) e ardósias e xistos ardosíferos.

Este sector é constituído maioritariamente por empresas familiares e PME's, sendo que, em 2016, os distritos em que a extracção teve maior expressão, em valor, foram Santarém, Évora e Leiria, com valores de extracção superiores a 93000 k€. No que respeita ao volume de produção, os distritos do Porto, Santarém, Setúbal e Vila Real ocupam os primeiros lugares, com um total de 1837854 toneladas – Fig. 1.3.2.1.

Os principais centros de produção de granitos e rochas similares localizam-se no norte e centro do país, e em menor proporção no distrito de Portalegre – Fig. 1.3.2.2. Contudo, devido à estrutura económica da região do Alentejo, este sector assume uma relevância significativa, sendo nesta que se localizam as principais zonas de mármore e granito ornamental de Portugal.

De acordo com os dados divulgados pela DGEG (2017) o subsector de rochas ornamentais atingiu em 2016 um valor de 379 milhões de euros, no que respeita às exportações, representando 47% do valor total do comércio internacional da indústria mineira (que atingiu neste ano o valor de 785 milhões de euros) e 5% do valor das importações. Neste subsector os granitos e rochas similares apresentam-se com um valor na ordem dos 12%.

No período de 2012 a 2016 verificou-se um ligeiro decréscimo [de 330472 (k€) para 303512 (k€)] na produção de minerais para construção, com uma variação negativa de 3,1%.

Os granitos e rochas similares totalizaram, em 2016, uma produção de 1124590 toneladas, num valor total de 35859 k€, correspondendo a uma variação homóloga negativa de 10,7% (referida ao ano anterior).

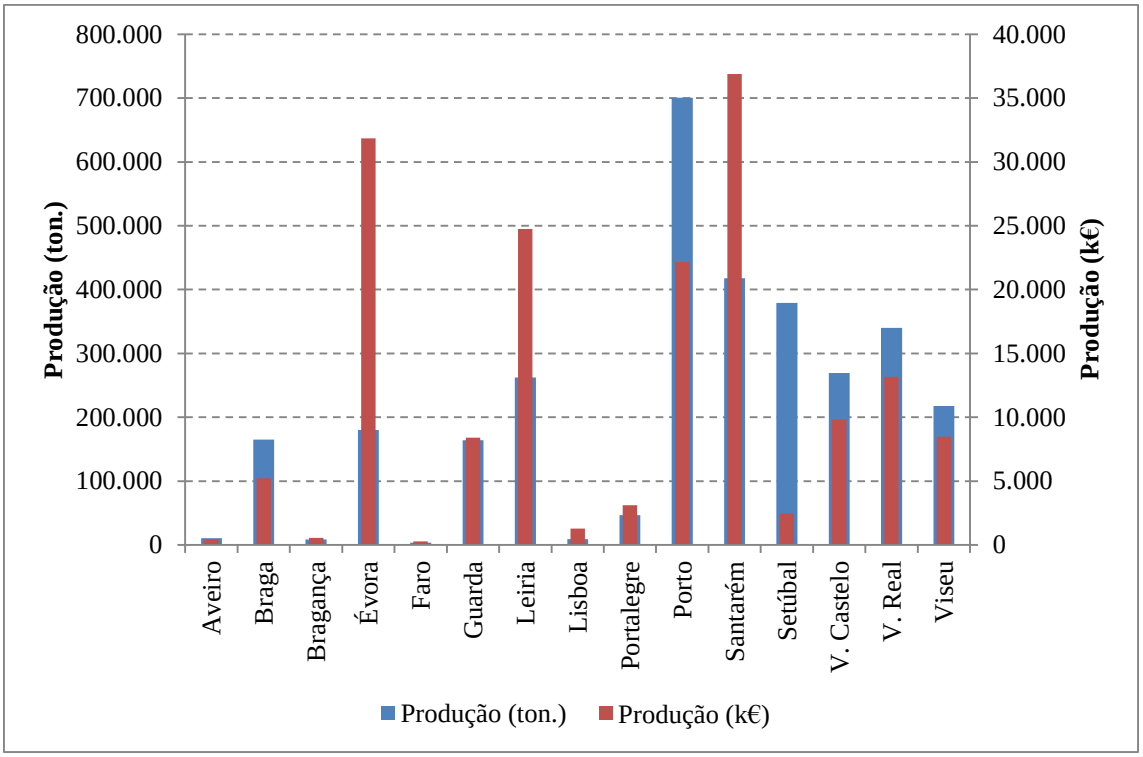


Figura 1.3.2.1. - Produção de rochas ornamentais por distrito [Fonte: DGEG (2018)].

Na figura 1.3.2.3 representa-se graficamente a evolução da produção de rochas ornamentais no período que decorreu entre 2012 e 2016 (DGEG, 2017) e na figura 1.3.2.4. apresentam-se as produções em termos percentuais por subsectores referentes ao ano de 2016.

Relativamente ao número de pedreiras de exploração de granitos e rochas similares em actividade, no período em análise, verificou-se um ligeiro aumento, de 108 para 111 unidades de produção, correspondendo a um acréscimo de 2% relativamente ao número total de pedreiras em actividade no sector das rochas ornamentais no mesmo período.

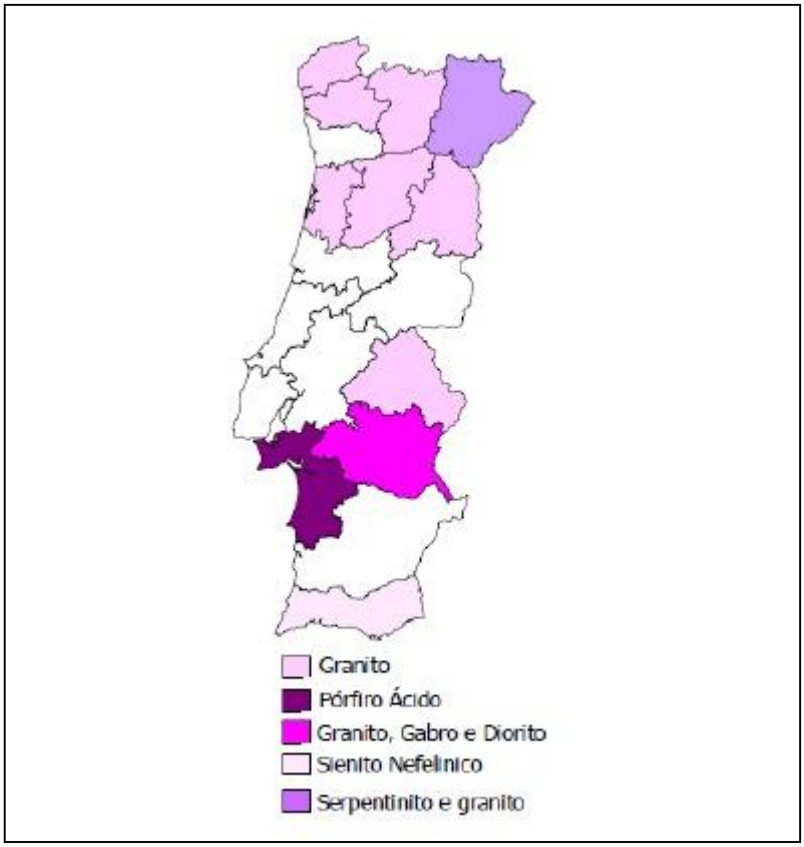


Figura 1.3.2.2. - Principais centros de produção de granito e rochas similares [adaptado de INETI (2001)].

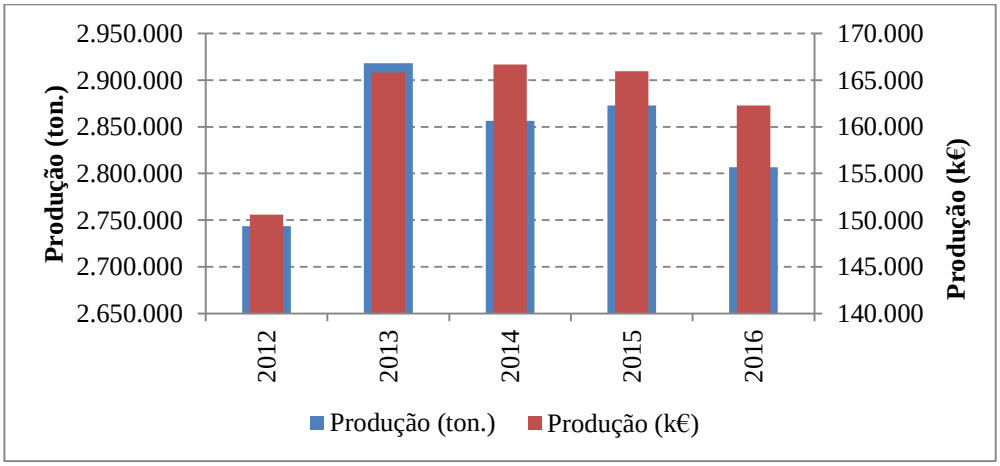


Figura 1.3.2.3. - Produção de rochas ornamentais entre 2012 e 2016 [Fonte: DGEG (2018)].

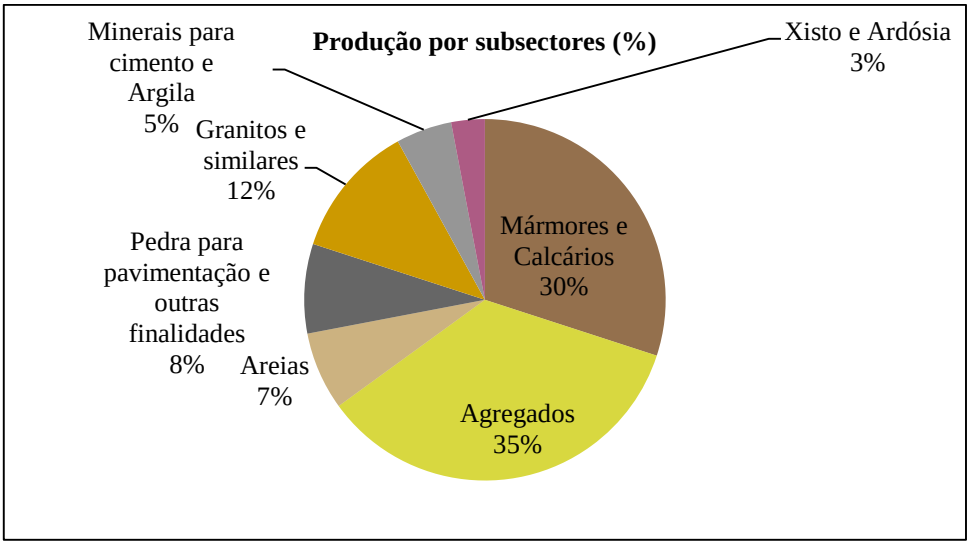


Figura 1.3.2.4. - Produção por subsectores referentes ao ano de 2016 [Fonte: DGEG (2018)].

Capítulo 2 Enquadramento Geográfico e Geológico dos Materiais Estudados

2.1. Introdução. Critérios de Selecção

Os materiais que foram seleccionados para estudo consistem em cinco litologias que, no sector das rochas ornamentais portuguesas, se enquadram no subsector "granito ornamental e rochas similares", pertencem à classe comercial granito e apresentam as seguintes designações comerciais:

1- Rosa Arronches (designado neste trabalho pelo acrónimo RA);
2- Cinzento Arronches (designado neste trabalho pelo acrónimo CA);
3- Rosa Santa Eulália (designado neste trabalho pelo acrónimo RE);
4- Cinzento Santa Eulália ou Cinzala (designado neste trabalho pelo acrónimo CE);
5- Cinzento de Alpalhão, Azul de Alpalhão ou SPI (designado neste trabalho pelo acrónimo SPI).

Neste ponto convém referir que a designação dada a esta matéria-prima, no sector da indústria extractiva das rochas utilizadas como material de construção, não é consensual, sendo comum a utilização dos termos "rocha ornamental", "pedra natural" e "pedra dimensional" [sobre esta temática refere-se o texto de Carvalho (2007) onde o autor discute os termos usualmente utilizados].

A comissão técnica CT 118 – Rochas Ornamentais é a comissão técnica portuguesa de normalização no domínio das "Rochas Ornamentais e Industriais" que acompanha a actividade normativa desenvolvida pelo comité técnico europeu CEN/TC 246 *Natural Stones*.

Este comité efectua a redacção referente à pedra natural, tendo em conta as seguintes utilizações finais: elementos estruturais, pavimentos exteriores, pavimentos interiores, revestimentos verticais interiores, revestimentos verticais exteriores e mobiliário urbano.

Em Espanha é a AENOR (*Associación Española de Normalización y Certificación*) que efectua a coordenação dos comités técnicos de normalização encarregues da redacção das normas UNE e que participa na realização das normas da comunidade europeia CEN.

Nesta dissertação os termos “rocha ornamental” e “pedra natural” serão utilizados indistintamente, referindo-se a uma rocha utilizada como material de construção com uma função decorativa e/ou estrutural, na linha da definição contemplada na directiva comunitária 89/106/EU – “todos os produtos destinados a serem permanentemente incorporados em obras de construção”.

A esta ausência de uniformização de designação nos meios académicos, mineiro e comercial (sendo usual utilizar-se indistintamente qualquer um dos termos anteriormente referidos) acresce o facto de que, do ponto de vista geológico, a classificação correcta de uma rocha, frequentemente não coincide com a designação comercial que lhe é atribuída.

Dos vários tipos de classificações de granitóides presentes na literatura, referem-se as três mais usuais: Streckeisen (1976), Shand (1947) e Chappell e White (1974).

A classificação de Streckeisen (1976) considera a composição modal (% volumétrica) da rocha colocando-a num duplo diagrama triangular de vértices QAPF (quartzo, feldspatos alcalinos, plagioclase e feldspatóides).

Shand (1974) utiliza o conceito de saturação em alumínio [relacionado com a classificação genética alfabética de Chappell e White (1974)] que permite a divisão dos granitóides em três grupos: peraluminosos $[Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO)] > 1$, metaluminosos $[Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO)] < 1$ e $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O$ e peralcalinos $[Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO)] < 1$ e $Al_2O_3 < Na_2O + K_2O$.

A classificação de Chappell e White (1974), de natureza genética, integra uma diversidade de parâmetros (mineralogia, geoquímica de elementos maiores e isótopos de estrôncio, oxigénio e neodímio) e divide os granitóides em dois grandes grupos: do tipo I (fontes infracrustais ígneas) e do tipo S (fontes supracrustais sedimentares) cujas principais características se apresentam no quadro 2.1.1.

Neste trabalho entende-se por “rochas ígneas graníticas” ou “granitóides” as rochas plutónicas da classificação de Streckeisen (1976) que apresentam uma percentagem de quartzo modal variando entre 20% e 60% – granitos de feldspato essencialmente alcalino, granitos (*s.st*), granodioritos e tonalitos – e anda os aplitos e pegmatitos associados aos granitos (*s.st*).

Quadro 2.1.1. - Propriedades químicas distintivas dos granitos tipo I e tipo S [adaptado de Chappell e White (2001)].

Tipos I	Tipos S
Teor em Na_2O relativamente elevado, normalmente > 3,2% nas variedades félsicas, decrescendo para > 2,2% nos tipos mais máficos.	Teor em Na_2O relativamente baixo, normalmente < 3,2% em rochas com ≈ 5% K_2O, decrescendo para < 2,2% em rochas com 2% K_2O.
Mol. $Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO) < 1,1$	Mol. $Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO) > 1,1$
CIPW diópsido normativo, ou < 1% corindo normativo.	1% CIPW corindo normativo.
Espectro alargado de composições, de félsicos a máficos.	Composições relativamente restritas com tipos SiO_2 elevado.

Os critérios que conduziram à selecção destes cinco litótipos para estudo foram de natureza vária e tiveram em consideração as seguintes condicionantes:

1 – As rochas ígneas granitóides têm sido objecto de um número de estudos, neste domínio de investigação, significativamente inferior ao das rochas de natureza carbonatada, mármores e/ou calcários;

2 – No distrito de Portalegre são as rochas ígneas granitóides que se exploram e comercializam no sector das rochas ornamentais, sendo importante para os industriais do sector, que competem no mercado internacional, o conhecimento e a validação científica das características físico-mecânicas destas quando expostas a atmosferas/ambientes mais agressivos ainda não testados, para que as possam oferecer ao mercado num patamar superior de garantia de qualidade do produto;

3 – Considerando as duas primeiras premissas optou-se (por uma questão de conhecimento e relacionamento pessoal anterior, facilidade de obtenção, quantidade disponível e rigor na obtenção da matéria-prima para os diversos ensaios laboratoriais) por seleccionar cinco pedreiras da empresa Granitos de Maceira S.A.

Esta empresa há já mais de 20 anos que colabora quer com a autora, quer com outros investigadores em estudos de carácter geológico e geotécnico, demonstrando sempre um espírito de abertura e interesse em manter um intercâmbio, que se quer frutuoso para ambas as partes, entre a investigação e o sector industrial;

4 – Relativamente ao tipo de rocha ígnea granitóide seleccionada optou-se por estudar granitos que são comercializados no sector e cujas pedreiras têm continuidade

assegurada, mas que diferissem em termos ornamentais, nas suas características petrográficas e ainda que pertencessem a diferentes batólitos, embora todos sejam de idade tardi-Varisca (desde 280 Ma a 309 Ma).

Explicitando, os critérios adoptados foram os seguintes:

- selecção de granitos com tonalidades distintas (rosas e cinzas), sendo este frequentemente um factor de primeira linha na escolha por parte do potencial comprador;

- com texturas diferentes (porfiróides a não porfiróides) e com uma gradação do tamanho do grão (desde granitos de grão grosseiro a grão fino);

- com uma génese distinta no que respeita aos respectivos protólitos [desde granitos derivados de um magma granodiorítico com assimilação de metassedimentos e do tipo I (SPI), a granitos gerados por anatexia de metassedimentos crustais, do tipo S (CA e CE) e granitos gerados por diferenciação de uma série de rochas básicas e intermédias do tipo I (RA e RE).

2.2. Localização Geográfica e Geológica

As pedreiras nas quais se exploram e comercializam os granitos estudados localizam-se geograficamente no distrito de Portalegre, Portugal.

As pedreiras dos granitos Rosa Arronches (RA) e Cinzento Arronches (CA) localizam-se no concelho e freguesia de Arronches e nos lugares designados por respectivamente, Herdade dos Pinas e Baldio de Arronches.

As pedreiras dos granitos Rosa Santa Eulália (RE) e Cinzento Santa Eulália (CE) localizam-se no concelho de Elvas e freguesia de Santa Eulália, nos lugares designados por respectivamente, Monte dos Frades/Chacins e Maria Ribeira/Tapada de Veados.

Do ponto de vista geológico, as pedreiras dos granitos Rosa Arronches, Cinzento Arronches, Rosa Santa Eulália e Cinzento Santa Eulália localizam-se no Maciço de Santa Eulália, objecto de diversos estudos anteriores dos quais se destacam, entre outros, os trabalhos de Gonçalves *et al.* (1991), Lopes *et al*. (1997, 1998) Oliveira (1975) e mais recentemente Menéndez *et al*. (2006b).

A pedreira do granito Cinzento de Alpalhão (SPI) localiza-se no concelho de Nisa, freguesia de Alpalhão e no lugar do Pinheiral, fazendo parte do extenso batólito granítico de forma alongada e arqueada, que se estende de Aldeia da Mata-Nisa-

Castelo de Vide até Albuquerque (província de Badajoz, Espanha) onde se localiza (a NW da referida localidade) a exploração de um granito ornamental designado comercialmente por "*Dorado Perla*" (Borges,1994).

Este batólito foi objecto de estudos, entre outros, de Barros (1995), Fernandes (1971) e Teixeira e Fernandes (1965), sendo que os estudos mais recentes foram realizados por Fernandes e Perdigão (1973 e 1976), Carvalhosa e Gonçalves (1981), Borges (1994), Moura (2000), Menéndez (2002), Menéndez e Azor (2006a) e Solá (2007).

A figura 2.2.1. [traduzido de Borges *et al.* (2011)] apresenta uma imagem de satélite onde se podem observar as localizações geográficas dos granitos estudados, referenciados por duas zonas: zona 1 (localização da pedreira de SPI) e zona 2 (localização das restantes pedreiras).

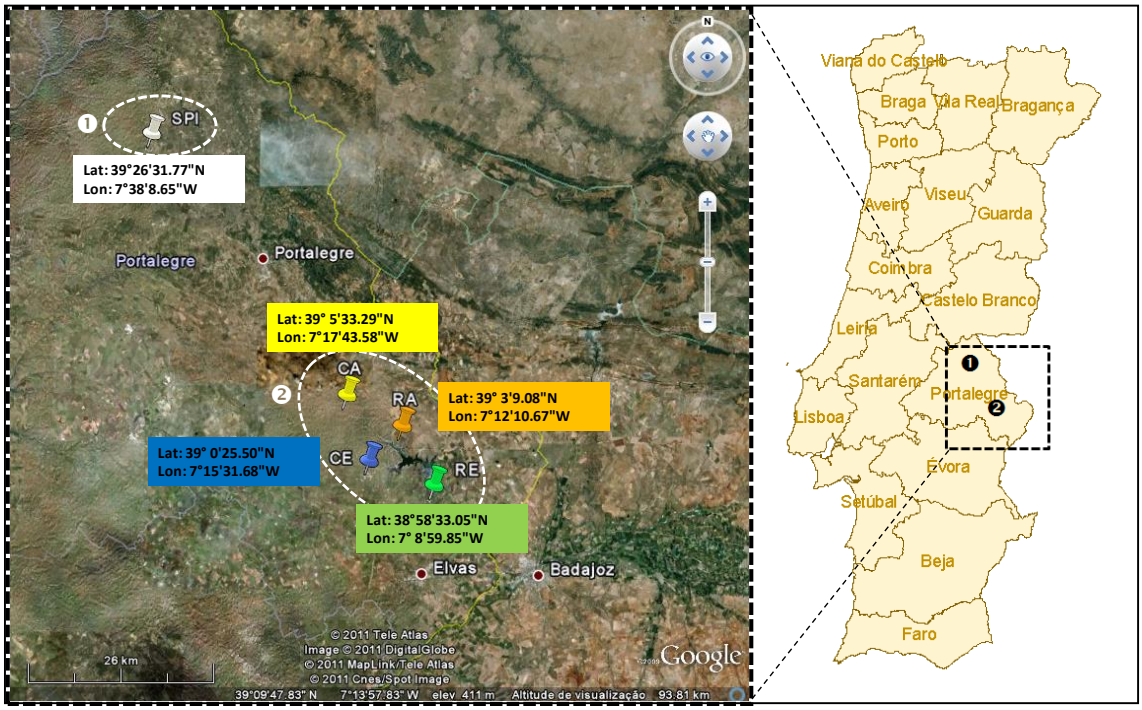


Figura 2.2.1. - Localização geográfica da pedreira de granito SPI (zona 1) e das pedreiras dos granitos RA, CA, RE e CE (zona 2) – [traduzido de Borges *et al.* (2011)].

2.2.1. Granitóides do Batólito de Nisa-Albuquerque

Este maciço tem sido objecto de apontamentos e estudos de diversos autores, dos quais se referem, entre outros, os de Barros (1995), Fernandes (1971), Teixeira e Fernandes (1965), Perdigão e Fernandes (1973 e 1976), Carvalhosa e Gonçalves (1981) e Borges (1994).

Mais recentemente, destacam-se os trabalhos de Menéndez (2002), Menéndez e Azor (2006a), Solá (2007) e Solá *et al.* (2009).

O batólito de Nisa-Albuquerque (Espanha) aflora numa área de cerca de 700 km^2, estendendo-se na direcção WNW-ESE. No sector português este batólito tardi-Varisco tem 45 km de comprimento e uma largura máxima de 20 km [Borges (1994); Menéndez e Azor (2006 a)], sendo discordante das estruturas regionais da Zona Centro Ibérica (ZCI) e da Zona de Ossa Morena (ZOM).

Neste batólito, o granito SPI ocorre na forma de pequenas manchas descontínuas (Fig. 2.2.1.1). Segundo Solá (2007) esta constatação, aliada ao facto de não se observar deformação no maciço à excepção da fracturação tardi-Varisca, enquadra-o no grupo dos granitos tardi-pós orogénicos, com idades de 306 ± 3 e 309 ± 5 Ma (U/Pb zircão SHRIMP – *Sensitive High – Resolution Ion – Microprobre*).

Segundo Solá *et al*. (2009) o batólito de Nisa-Albuquerque faz parte do alinhamento magmático regional Nisa - *Los Pedroches* (Espanha), localizado no sector mais a sul da ZCI, constituindo um corpo alongado que se estende sobre uma área de 1000 km^2 na zona centro de Portugal e em Espanha, orientado paralelamente ao limite sul da ZCI que atravessa (Fig. 2.2.1.2).

A Norte, este batólito intrui metassedimentos do complexo Xisto-Grauváquico (Neoproterozóico-Câmbrico) produzindo uma auréola de metamorfismo de contacto de 800 a 1200 m de largura, consistindo em xistos cordieríticos e pelíticos e corneanas quartzo-pelíticas. No extremo NE contacta através de falha com o granito de Amieira do Tejo e a Este é coberto por depósitos Cenozóicos [Solá (2007)].

Em direcção a Sul, os granitóides intruem uma sequência sedimentar (do Ordovícico ao Silúrico) do sinclinal de Castelo de Vide–Albuquerque. Próximo de Nisa (Portugal) os granitóides, que têm forma arqueada, intruem granitóides do Ordovícico e rochas da ZOM incluindo a zona de cisalhamento Coimbra-Córdoba [Solá *et al.*(2009)].

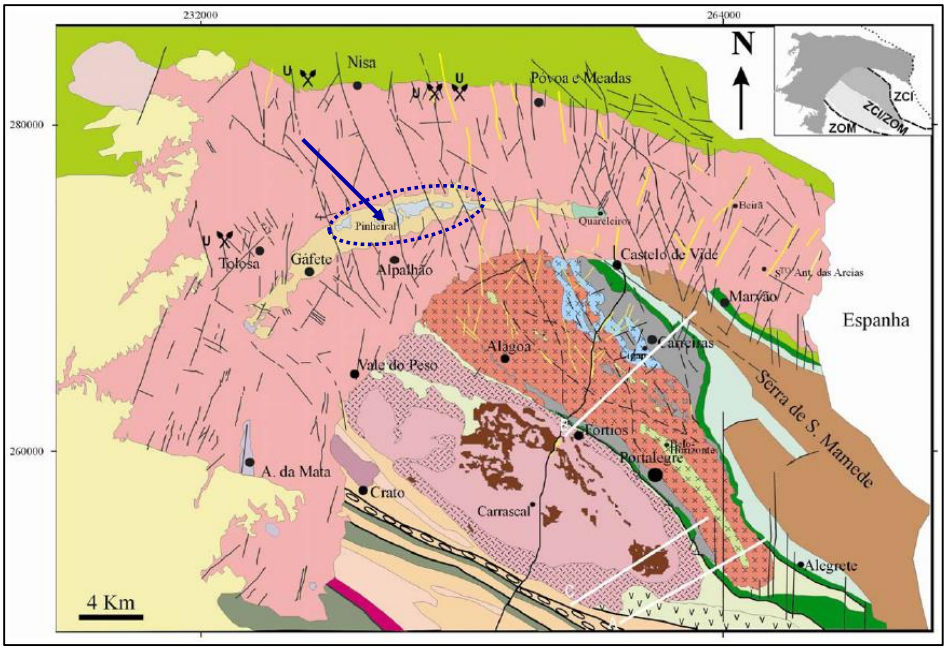


Figura 2.2.1.1. - Esboço geológico do batólito de Nisa-Albuquerque (sector português) onde se localiza a pedreira de granito SPI [adaptado de Solá (2007)].

O batólito consiste num monzogranito (de duas micas) a sienogranito (afinidade tipo S) de grão grosseiro porfiróide que ocupa 85% da área de afloramento e apresenta uma diferenciação marcada de Oeste para Este. Ainda segundo Solá (2007), o maciço apresenta um zonamento interno, ocorrendo no seu interior quatro granitóides texturalmente distintos do granito envolvente, definindo um alinhamento descontínuo que acompanha a forma arqueada do batólito: granito Aldeia da Mata, Quareleiros, Gáfete e Pinheiral, sendo que o granito do Pinheiral (SPI ou cinzento de Alpalhão) aflora sempre no interior do granito de Gáfete, possuindo granularidade muito fina e homogénea, sendo predominantemente biotítico. No que respeita ao aumento do teor em SiO_2 são: um tonalito a granodiorito biotítico-anfibólico de grão fino (afinidade tipo I), um granodiorito a monzogranito biotítico de grão fino (afinidade tipo I) e um sienogranito biotítico-moscovítico de grão médio a fino (afinidade tipo S) – Figura 2.2.1.2 B [Solá *et al.* (2009)].

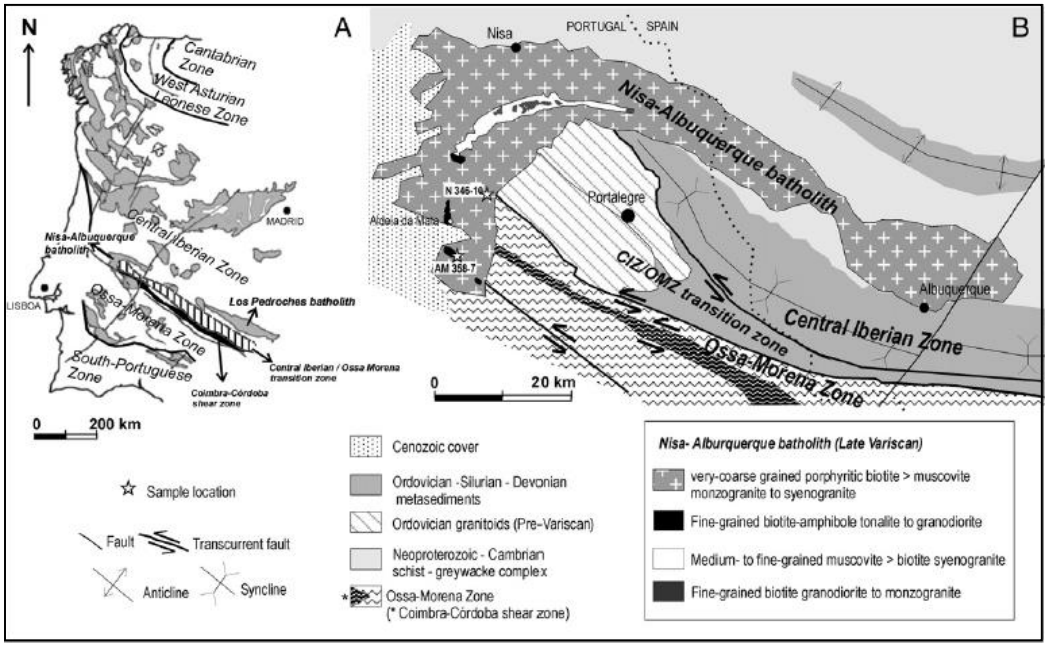


Figura 2.2.1.2. - A – Esboço da distribuição dos batólitos graníticos Variscos na Ibéria e localização geológica da área B, localizada no limite entre as zonas Centro Ibérica e de Ossa Morena. B – Mapa geológico simplificado do batólito de Nisa–Albuquerque e rochas encaixantes [in Solá *et al.* (2009)].

2.2.2. Granitóides do Complexo Plutónico de Monforte-Santa Eulália (CPME)

São vários os trabalhos e estudos publicados sobre este complexo plutónico dos quais se referem, entre outros, os de Gonçalves (1957 e 1971), Gonçalves *et al.* (1972 e 1991) e Oliveira (1975). Mais recentemente destacam-se os trabalhos de Lopes *et al.* (1997 e 1998), Moura (2000), Lopes (2003) e Menéndez *et al*. (2006b).

O batólito de Santa Eulália é um complexo plutónico de idade tardi-Varisca, datado pelo método Rb-Sr (rocha total) com idade de 280 Ma [segundo Pinto, M.S. citado em Menéndez *et al.* (2006b)], uma vez que corta a foliação regional ao longo de todos os seus contactos, localizado na parte NE da ZOM e corta o contacto entre esta e a ZCI (denominado de Cisalhamento Badajoz-Córdoba) a W de Campo Maior (Alto Alentejo), N de Elvas (Alto Alentejo) e NW de Badajoz (Espanha) - Fig. 2.2.2.

Este complexo, que aflora numa área superior a 300 km^2, apresenta granitos agrupados em duas *fácies*: uma externa, aflorando num padrão anelar (onde se localizam

as pedreiras de granitos róseos RA e RE) e uma zona central circular (onde se localizam as pedreiras de granitos cinzentos CA e CE) que deve ter sido intruída pouco depois do granito externo que a circunda completamente [Menéndez *et al.* (2006b)]. Segundo estes autores, os granitos externos apresentam textura equigranular, feldspato potássico dominante, sendo a biotite o principal mineral máfico, enquanto os granitos internos têm textura equigranular e uma associação de biotite e muscovite.

Também Lopes *et al*. (1998) já haviam definido este batólito como que integrado por uma série de rochas básicas e intermédias, que ao se diferenciarem acabaram por gerar o "granito externo" (designado por G0, segundo os autores, metaluminoso e com tendências peralcalinas) e que o "granito central" (diferenciado em três *fácies*, designadas por G1, G2 e G3) não tem relação petrogenética com a série de rochas básicas, atribuindo a sua origem a anatexia de metassedimentos crustais.

No que respeita às relações intrusivas entre estas duas *fácies* graníticas, segundo Menéndez *et al*. (2006b), a intrusão do "granito externo" teve de ocorrer imediatamente depois, ou em simultâneo, com as primeiras intrusões de magmas básicos. No que respeita ao "granito central", os autores sugerem uma intrusão ligeiramente mais tardia, que poderá ter deslocado para a periferia do plutão os corpos básicos e metassedimentares incluídos no granito externo.

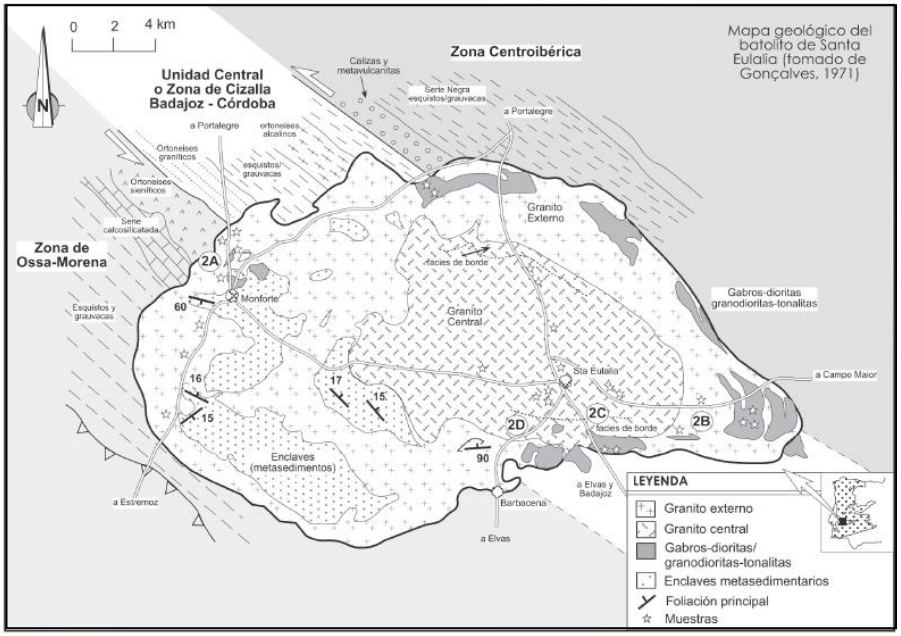


Figura 2.2.2. -Esboço geológico do batólito de Santa Eulália [in Menéndez *et al.* (2006b)].

Capítulo 3 *Stone Decay*

De acordo com o glossário ilustrado ICOMOS – ISCS [Vergés-Belmin (2008)] o termo *stone decay* descreve-se como "qualquer modificação física ou química das propriedades intrínsecas da pedra natural conduzindo a uma perda de valor ou ao comprometimento da sua utilização".

Este glossário define ainda os seguintes termos:

- Meteorização – *weathering* – "Qualquer processo mecânico ou químico pelo qual as pedras expostas ao meio ambiente sofrem alterações nas suas características e se deterioram";

- Degradação – *degradation* – "Declínio no estado, qualidade ou capacidade funcional";

- Deterioração – *deterioration* – "Processo de fazer, ou tornar-se pior, ou inferior, a qualidade, valor, características, etc. … depreciação".

O conceito de meteorização deve contudo, salvo melhor opinião, ser entendido numa base mais alargada, uma vez que os processos que conduzem ao decaimento ou degradação de uma pedra natural são frequentemente interdependentes; esses processos incluem acções físicas, químicas e biológicas que, de uma forma individual e/ou colectivamente, modificam as propriedades da pedra natural quando exposta a condições ambientais, naturais ou artificiais, que são distintas daquelas em que ocorreu a sua génese.

As rochas são sistemas físico-químicos polifásicos constituídos por fases sólidas e fases fluidas, resultantes do equilíbrio termodinâmico atingido em determinados ambientes geológicos (domínios P-T). Quando são expostas a ambientes distintos daqueles em que se formaram, inicia-se um processo de reequilíbrio face às novas condições, originando modificações nas suas características iniciais; esta é uma dinâmica natural do ciclo geológico a que damos o nome de "meteorização".

Contudo, as rochas podem também ser expostas a novas condições de modo mais abrupto por processos artificiais promovidos pela intervenção do homem, designadamente através da sua extracção e aplicação como material de construção.

A exposição da pedra natural aos agentes atmosféricos conduz à sua deterioração por acção de causas naturais: radiação solar, gelo, vento, chuva, variações térmicas, actividade biológica, etc.

No entanto, nas últimas décadas as actividades urbanas e industriais têm modificado significativamente a composição da atmosfera, resultando num ambiente mais agressivo, acelerando a degradação dos materiais e conduzindo a uma perda de valor e/ou ao comprometimento da sua utilização e durabilidade. A pedra natural tem sido utilizada pelo homem desde a antiguidade até aos nossos dias como um material de construção nobre, constituindo-se grande parte do património da humanidade como estruturas que têm na sua génese a utilização da pedra natural como um meio de "garantir" a sua durabilidade futura, aliada à beleza e simbologia que lhe são inerentes.

Segundo Anon (1983) a durabilidade consiste na capacidade de um material manter as suas características de resistência mecânica, resistência à degradação e aspecto relativamente a um modo específico, finalidade e ambiente de utilização.

A durabilidade de um elemento de construção em pedra natural é o período de tempo em que as propriedades do elemento permanecem inalteradas, no melhor dos casos durante o seu tempo de vida em serviço inicialmente projectado (I-STONE, 2006).

Contudo, a pedra natural quando aplicada como material de construção, está submetida a condições muito diversas daquelas que presidiram à sua génese, modificando o seu aspecto e estrutura, devido ao reequilíbrio estrutural dos minerais que a compõem face às novas condições às quais está submetida, originando-se frequentemente alterações muito significativas face à expectativa inicial de selecção que tem, não raras vezes, o factor estético (cromático e textural) como decisivo.

Assim, o conceito de "qualidade" de uma pedra natural não é de todo um conceito absoluto. Deverá ser antes entendido como o resultado de um trinómio: características intrínsecas da pedra natural/condições de aplicação e condições ambientais. A não consideração deste trinómio é causa frequente de mau desempenho em obra dos materiais pétreos, alteração da sua aparência estética, resistência e durabilidade.

3.1. O Fenómeno de Degradação

3.1.1. Patologias da Pedra Natural

No glossário ilustrado ICOMOS – ISCS [Vergés-Belmin, (2008)] e em Fitzner e Heinrichs (2002) podemos encontrar uma listagem e ilustrações exaustivas dos padrões de deterioração (patologias) que se podem observar na pedra natural.

No que se refere aos granitos, os tipos de patologias mais comuns (que à excepção das originadas por mecanismos de dissolução, são semelhantes às apresentadas nas rochas carbonatadas e arenitos) presentes em monumentos edificados em Portugal são, segundo Begonha (1997), a desagregação granular, placas e plaquetas (destacamento de fragmentos achatados, paralelos à superfície, com espessura superior a 0,5 mm no primeiro caso e inferior a 0,5 mm no segundo caso), crostas negras, filmes negros, eflorescências, fissuração, fendas e colonização biológica.

No quadro 3.1.1. apresentam-se os tipos de degradação mais comuns da pedra natural, respectiva origem e uma descrição sumária.

Quadro 3.1.1. - Tipos de degradação da pedra natural, origem e descrição sumária [adaptado de Fitzner e Heinrichs (2002) e Vergés-Belmin (2008)].

Origem	Tipo	Subtipo	Descrição
Física /Mecânica	Destacamento	*Scaling* (Descamação)	Perda de material uniforme paralela à superfície da pedra devida a descamação (em forma de escama de peixe).
		Crumbling (Desagregação)	Perda de material uniforme paralela à superfície da pedra devida ao destacamento de agregados de grãos (< 2 cm) do substrato.
		Desagregação Granular	Desenvolve-se em rochas granulares sedimentares (ex. grés) ou cristalinas de textura granular (ex. granito) conduzindo frequentemente à formação de depósitos na base (arenização).
		Blistering (Empolamento)	Destacamento de uma capa superficial sub-hemisférica sob a forma de uma protuberância oca.

Quadro 3.1.1. (cont.) - Tipos de degradação da pedra natural, origem e descrição sumária [adaptado de Fitzner e Heinrichs (2002) e Vergés-Belmin (2008)].

Origem	Tipo	Subtipo	Descrição
Física /Mecânica	Destacamento	*Bursting* (Fragmentação)	Perda local de material devido a pressões internas apresentando-se frequentemente na forma de uma cratera de bordos irregulares.
		Peeling (Descolamento)	Descolamento parcial ou total de uma camada superficial fina (espessura infra milimétrica) com o aspecto de um filme ou revestimento aplicado na pedra.
		Honeycomb (Alveolização)	Formação na superfície da pedra de cavidades (alvéolos) variáveis na forma e tamanho (frequentemente centimétricas) e que podem estar interligadas.
	Perda de Massa	Erosão	Perda da superfície original da pedra conduzindo a formas de rugosidade suavizada.
		Erosão Diferencial	Perda de material a diferentes velocidades em zonas distintas da pedra.
		Pitting	Perda em forma de pequenas cavidades milimétricas ou sub-milimétricas (*pits*) pouco profundas, geralmente de forma cónica ou cilíndrica e que não estão conectadas.

Quadro 3.1.1. (cont.) - Tipos de degradação da pedra natural, origem e descrição sumária [adaptado de Fitzner e Heinrichs (2002) e Vergés-Belmin (2008)].

Origem	Tipo	Subtipo	Descrição
Física /Mecânica	Fissura e deformação	Fractura	Plano de ruptura visível à vista desarmada resultante da separação da pedra em duas partes (fissura) e que a atravessa completamente.
		Microfissura	Fissura de a abertura inferior a 0,1 mm.
		Bowing (Deformação)	Alteração na forma, sem perda de integridade, conduzindo a uma curvatura (convexa ou côncava) à flexão ou à torsão de uma pedra.
Química	Alteração cromática/Depósito	Coloração	Alteração cromática – coloração - devida à alteração química de minerais (ex. oxidação de compostos de Fe e Mn), à intrusão/acumulação de matéria colorida ou a manchas por pigmentos biogénicos.
		Descoloração	Alteração cromática – descoloração - devida à alteração química de minerais (ex. redução de compostos de Fe e Mn) ou extrusão de matéria colorida (lexiviação)
		Crustas	Acumulação de materiais na superfície da pedra. Pode conter depósitos exógenos combinados com materiais derivados da pedra. Frequentemente de coloração escura embora também possam apresentar coloração clara. Podem ter espessura homogénea (replicando a superfície da pedra) ou irregular.

Quadro 3.1.1. (cont.) - Tipos de degradação da pedra natural, origem e descrição sumária [adaptado de Fitzner e Heinrichs (2002) e Vergés-Belmin (2008)].

Origem	Tipo	Subtipo	Descrição
Química	Alteração cromática/Depósito	Crusta negra	Crusta de coloração cinzenta a negra geralmente fortemente aderida ao substrato. Desenvolve-se frequentemente em áreas protegidas contra a acção directa da chuva ou de água de escorrência superficial em ambientes urbanos. Composta por partículas provenientes da atmosfera aprisionadas numa matriz de gesso [$CaSO_4 . 2 H_2O$].
		Crusta Salina	Crusta composta por sais solúveis desenvolvidos num contexto de níveis elevados de sal a partir de ciclos de secagem-molhagem.
		Eflorescência	Depósitos de agregados de cristais de sal [ex. halite (NaCl), thenardite (Na_2SO_4), sulfato de bário ($BaSO_4$)] fracamente aderentes à superfície da pedra.
		Sub- eflorescência	Formação de cristais de sal no interior da pedra.
Biológica	Colonização biológica	Colonização microbiológica	Colonização da superfície da pedra por microflora (fungo, alga, líquen) e bactérias. Biofilmes.
		Colonização por plantas superiores	Presença de manifestações biológicas na superfície da pedra como musgo e plantas de ordem superior.

3.1.2. Mecanismos de Degradação

O motivo pelo qual uma pedra natural se deteriora é um tema complexo uma vez que envolve vários parâmetros, quer no que respeita às suas características intrínsecas quer ainda quanto aos factores de natureza exógena (físicos, químicos e biológicos) a que a mesma está exposta. Estes factores actuam frequentemente em co-associação variando de sinérgicos a antagónicos.

As características intrínsecas de uma pedra natural, só por si, resultam em diferentes "respostas" a um mesmo mecanismo ou agente de degradação, pelo que podemos ter pedras naturais similares na sua composição mineralógica que apresentam comportamentos divergentes quando expostas aos mesmos factores e condições externas.

Podemos também encontrar referidas na literatura, situações em que uma pedra natural não se deteriora significativamente a nível macroscópico, mas que internamente se apresenta deteriorada, conduzindo a respostas negativas quanto ao seu desempenho, com um decréscimo acentuado nas suas propriedades físicas e/ou mecânicas.

As principais causas de degradação da pedra natural são os agentes atmosféricos naturais (precipitação, vento, variações térmicas acentuadas, radiação solar, etc.), a poluição atmosférica de origem antropogénica (responsável pela dispersão de diversos poluentes na atmosfera tais como SO_2, NO_x, CO, Cl^-, F^- e CO_2 e partículas sólidas ou coloidais em suspensão), os sais solúveis, a acção de organismos vivos (animais e/ou vegetais - colonização biológica de algas, musgos, líquenes, etc.) e o *stress* diferencial.

Em conjunto com a poluição atmosférica, os sais solúveis são igualmente uma importante causa de deterioração da pedra natural, provocando danos de diferentes formas, mas em que ressalta, pela importância que adquire, o aumento das tensões internas produzidas nos poros da pedra natural.

Quanto à forma pela qual os sais solúveis podem contaminar uma pedra natural pode considerar-se como principal fonte a poluição atmosférica (fonte de sulfatos e nitratos), mas também se revestem de importância os sais trazidos em suspensão pelo vento, a ascensão capilar, a utilização de materiais de limpeza ou de tratamento impróprios ou ainda a utilização de materiais de construção incompatíveis.

O SO_2 e os NO_x são componentes gasosos que reagem directamente com a superfície da pedra natural formando ácidos na presença de água e agentes oxidantes; estes ácidos reagem com a pedra natural para formar sais que, ou cristalizam no seu interior (resultando num dano físico), ou são lixiviados (resultando na perda de material).

Em ambiente urbano a principal fonte de NO_x provém dos veículos automóveis, aos quais se associa igualmente um aumento de matéria particulada (carbono, ferro e

manganês) que pode actuar como catalisadora, promovendo a oxidação da fase aquosa do SO_2, originando a formação de gesso na superfície da pedra natural.

A deterioração da pedra natural provocada por sais pode também advir das tensões causadas por expansão térmica diferencial, uma vez que o NaCl, por exemplo, se expande cerca de cinco vezes o raio da calcite à temperatura ambiente.

Relacionada de perto com o problema dos sais está também a deterioração da pedra natural devida à formação de gelo, aumentando a fissuração por aumento do volume da água contida nos poros durante a congelação.

A biodeterioração da pedra natural é outro factor a ter em consideração, sendo que têm existido evidências, em número crescente, de que a existência de biofilmes em pedras naturais, em algumas situações, auxiliam a estabilizar a superfície da pedra natural, enquanto noutras situações podem acelerar significativamente o processo de deterioração.

A intensidade dos danos provocados pela actividade de micro e macro organismos está estritamente correlacionada com o tipo e dimensão do organismo envolvido, tipo de material e respectivo estado de conservação, condições ambientais, exposição microclimática e tipo e teor dos poluentes atmosféricos presentes.

O *stress* diferencial é um mecanismo de deterioração que inclui os efeitos dos ciclos de molhagem/secagem, *stress* diferencial higroscópico, *stress* diferencial térmico e *stress* devido a taxas de expansão diferencial de material contido nos poros da pedra natural (sais ou material orgânico).

Existem ainda outras causas de degradação da pedra natural relacionadas com a acção e/ou utilização inadequada de produtos por parte do homem, tais como a ausência de manutenção ou manutenção inadequada da pedra natural por utilização de agentes de limpeza comuns impróprios (que contêm usualmente na sua composição substâncias alcalinas ou ácidas que são corrosivas), a acção de agentes corantes (tais como o derrame ou contacto com tintas, óleos, *sprays* utilizados em inscrições do tipo *graffiti*, etc.) e sujidades diversas (resíduos alimentares sólidos ou líquidos, cimento, argamassas de construção, etc.).

Os mecanismos de degradação da pedra natural têm sido objecto de inúmeras publicações literárias, constituindo um domínio muito vasto do conhecimento científico. Dentro deste domínio podemos considerar textos de carácter mais generalista acerca dos mecanismos de meteorização e degradação química, física e biológica, onde se incluem artigos de revisão e *handbooks* [tais como os de Ashurst (1988) e Ashurst e Dimes (1998), Smith, Gómez-Heras e McCabe (2008), Goudie e Viles (2008) e mais recentemente

Pender, R. *et al.* (2012)] e textos de carácter mais específico sobre os diferentes mecanismos que se podem considerar. Contudo, constata-se que os textos mais recentes que efectuam uma revisão bibliográfica incidem maioritariamente em três aspectos: poluição atmosférica, sais e biodeterioração.

3.1.2.1.Poluição Atmosférica

A maioria dos trabalhos referentes à acção da poluição atmosférica têm sido desenvolvidos em rochas carbonatadas ou arenitos e têm tido como principal foco os poluentes tradicionais, tais como os SO_x, NO_x e CO_2.

No que concerne à acção da poluição atmosférica, citam-se como exemplos de referência, os trabalhos de revisão bibliográfica de Charola e Ware (2002), Fassina [(1987), (1992)], Camuffo *et al*. (1982), Rodríguez-Navarro e Sebastian (1996), Schiavon [(1992), (2007)], Mc Allister, Smith e Török (2008) e Silva *et al.* (2009) entre outros, que se têm debruçado sobre a origem e natureza das crustas negras.

Segundo Charola e Ware (2002), a deposição a seco de SO_2 e NO_2 (resultante da transferência de gases e/ou partículas poluentes, incluindo aerossóis, da atmosfera para uma superfície na ausência de chuva) em áreas com poluição significativa é muito mais importante, como fonte para a deterioração da pedra natural, do que a deposição húmida.

Referem estes autores, que as partículas de aerossóis podem conter carbonato de cálcio ou calcite, contribuindo para um aumento da adsorção de sulfato e de SO_2 e a subsequente deposição de enxofre em pedras naturais não calcárias.

No que respeita ao tipo de deposição, tem sido consensual a ideia de que em áreas urbanas, nas quais os níveis de SO_2 são elevados, a deposição a seco predomina nas superfícies verticais, enquanto em superfícies horizontais a deposição a seco e húmida se reveste de importância comparável.

A formação de gesso por interacção com SO_2 na superfície de rochas calcárias é, segundo Rodríguez-Navarro e Sebastian (1996) fortemente influenciada pela presença de partículas de carbono e/ou de partículas ricas em metais e/ou enxofre, que são os principais constituintes da exaustão de motores a gasóleo e gasolina. As partículas resultantes da combustão de combustíveis fósseis, ao conterem óxidos metálicos na sua composição, catalisam a oxidação do SO_2 e promovem a formação de crusta na pedra natural.

Segundo os mesmos autores, Rodríguez-Navarro e Sebastian (1996), o crescimento de crustas negras em rochas calcárias desenvolve-se segundo os seguintes estágios: deposição de poeiras atmosféricas [que possuem uma elevada capacidade para a fixação de SO_2 atmosférico na forma de sulfatos na presença de humidade (processo de deposição a seco)], oxidação catalítica do SO_2 na presença de matéria particulada e humidade, crescimento de gesso e por fim desenvolvimento da crusta negra. Esta, à medida que se desenvolve, forma uma camada descontínua entre ela própria e o substrato calcário inalterado, produzindo a perda de material e levando a que o processo se possa repetir indefinidamente, à medida que nova matéria particulada e poeiras atmosféricas se depositam na nova superfície exposta.

Segundo Schiavon (1992) o crescimento das crustas negras ocorre nos dois sentidos em relação à superfície da pedra, para o exterior e para o seu interior, sendo, contudo, mais significativo para o interior. O crescimento para o interior corresponde a uma camada de gesso de côr clara e é efectuado por processos de substituição pseudomórfica (substituição de um mineral por outro, mantendo o hábito do mineral original) enquanto o crescimento para o exterior da superfície da pedra, de côr negra, corresponde a um depósito sobre a superfície desta.

A formação de crustas negras permanentes e com um elevado grau de sulfatação ocorre por percolação da água da chuva na superfície exposta, mas sem que ocorra *stress* mecânico; i.e., sem que ocorra uma lavagem da superfície exposta [Camuffo *et al*. (1982)].

Em rochas graníticas, a formação de crustas negras parece, em alguns casos, não estar relacionada geoquimicamente com o substrato, sendo, por conseguinte, devida a acumulação a partir de fontes atmosféricas e biogénicas, designadamente fungos e microflora [Schiavon (2007); Silva *et al*. (2009)].

O SO_2 proveniente da poluição atmosférica desempenha um duplo papel na alteração de rochas silicatadas, sendo responsável pela sulfatação de minerais com Ca, conduzindo à formação de sais de sulfatos como o gesso, e pela meteorização dos feldspatos originando-se caulinite (Schiavon, 2007).

De acordo com Silva *et al*. (2009) o gesso formado nas rochas graníticas a partir do cálcio proveniente da hidrólise de plagioclases e de SO_2 atmosférico é um processo muito específico, em que a quantidade de gesso formada é diminuta e, por conseguinte, será improvável que origine a formação de pátinas (modificação cromática superficial,

resultante de uma alteração natural ou artificial, que não implica geralmente uma degradação superficial) negras.

Segundo estes autores, as pátinas presentes em ambientes rurais (que se diferenciam quimicamente das superfícies rochosas sem pátina, pela presença de carbono) têm uma contribuição significativa de colonização biológica, enquanto nos ambientes urbanos a sua composição química é mais variável e dominada por elementos originados a partir de diferentes processos de contaminação, tais como os resultantes de tráfego urbano, aquecimento doméstico e actividades industriais, entre outros.

Mc Allister, Smith e Török (2008) para além de referirem a importância da matéria particulada (especialmente a produzida pela combustão de diesel e de gasolina), da mineralogia e o efeito catalítico dos iões dos metais de transição para a formação de sulfato na pedra natural, referem ainda a importância que adquire a posição que a pedra natural ocupa na fachada do edifício (designadamente a altitude a que se encontra colocada, a sua posição mais ou menos exposta à intempérie e a maior ou menor proximidade do tráfego intenso) no que respeita à mobilidade dos metais de transição e ao seu potencial para intervirem em reacções de superfície.

Segundo estes autores, uma matriz de óxido de um metal de transição actua como um meio para a ocorrência posterior de reacções de superfície que incrementam a degradação da pedra natural, dando como exemplo a oxidação de S(IV) para a produção de crustas negras.

No que respeita à degradação da pedra natural por acção da poluição atmosférica, apesar dos níveis de poluentes, na sua generalidade, terem vindo a decrescer, na Europa central, China, Índia, Rússia e outras regiões mais industrializadas, este ainda é um problema com significativa actualidade, para além de que a velocidade a que se processa a deterioração está a aumentar rapidamente, apesar dos níveis de vários poluentes principais atmosféricos se encontrarem a diminuir, motivos pelos quais se continua a considerar como um tema actual e pertinente.

3.1.2.2. Deposição Salina e Gelivação

A deterioração da pedra natural causada pela acção de sais solúveis e pela formação de gelo encontra-se bem documentada nos textos de Zezza e Macrí (1995), Doehne (2002), Charola (2000), Rodríguez-Navarro e Doehne (1999), Espinosa e Scherer (2008) e Matsuoka e Murton (2008), entre outros.

No texto de Zezza e Macrí (1995) está patente a impossibilidade de generalizar os efeitos dos aerossóis marinhos que estão, segundo estes autores, relacionados com uma série de parâmetros, tais como as condições geomorfológicas, o modo como os locais estão expostos aos ventos predominantes e tempestades, a distância a que se encontram do mar e a altura acima do seu nível.

Segundo estes autores, os graus de deterioração são particularmente elevados em monumentos construídos com mármores e calcários, sendo as principais formas de deterioração nas superfícies expostas ao exterior, a deterioração diferencial, desagregação granular, corrosão e fissuração, enquanto nas superfícies abrigadas se desenvolvem crustas negras e eflorescências.

No interior dos monumentos, a deterioração devida à acção dos aerossóis marinhos [por condensação de água contendo iões de origem marinha em solução e também pela contribuição directa na fase sólida (que através de águas de condensação transportam essas partículas em solução permitindo a migração dos sais para os poros e fissuras)] conduz a deterioração diferencial, pulverização, eflorescências, fissuração e destacamento.

De acordo com Doehne (2002), a simples medição da concentração de sais solúveis presente numa pedra natural apenas capta uma parte do problema, uma vez que as características do substrato (designadamente a sua resistência à degradação por acção destes sais) bem como a frequência e severidade das flutuações ambientais são importantes na determinação das taxas de degradação.

As propriedades do substrato interagem de modos específicos, determinados pelo equilíbrio termodinâmico e por factores cinéticos, resultando em diferentes respostas à acção dos sais.

Refere ainda Doehne (2002) que as duas maiores dificuldades para quem investiga a deterioração por acção de sais são as múltiplas variáveis envolvidas no processo e o facto das reacções físico-químicas mais importantes envolvidas ocorrerem à escala nanométrica nos poros do material sólido.

Como referido em Charola (2000) para que ocorra dano pela acção de sais estes devem percolar no interior dos materiais, sendo, por conseguinte, um processo que requer a presença de água no estado líquido e/ou vapor de água. A absorção ou adsorção de água depende também da natureza do material, da porosidade e da sua superfície interna.

Existem três mecanismos principais através dos quais se dá a introdução de sais solúveis num material poroso: capilaridade, infiltração e condensação.

Os sais podem absorver vapor de água quando a humidade relativa é superior à humidade relativa correspondente ao seu equilíbrio, podendo, particularmente os mais solúveis, deliquescer (absorverem tanta quantidade de vapor de água que formam uma solução saturada). À medida que a concentração da solução aumenta, a pressão de vapor de água diminui, atingindo o seu valor mais baixo quando a solução fica saturada. Esta pressão de vapor de água, que depende da natureza do sal na solução e da temperatura, corresponde ao que é conhecido como "humidade relativa de equilíbrio".

Em Charola (2000) podemos encontrar descritos os principais mecanismos pelos quais se produz o dano devido à acção de sais: pressão de cristalização (hidrostática e pressão de crescimento cristalino linear) e pressão de hidratação.

A pressão de cristalização hidrostática pode desenvolver-se quando uma solução supersaturada ocupa um volume mais pequeno do que aquele que resulta da consideração conjunta dos cristais que precipitam e da solução saturada residual, sendo este o mecanismo para a maioria dos sais comuns.

Contudo, quando se desenvolve uma pressão, a solubilidade do sal também aumenta, segundo o princípio de *Le Chatelier*, diminuindo, por conseguinte, a razão de supersaturação (que é directamente proporcional à pressão de cristalização hidrostática) pelo que este mecanismo, se considerado de modo isolado, não poderá explicar a degradação por cristalização de sais.

A pressão de hidratação desenvolve-se pelo aumento de volume devido à hidratação de um sal. Esta pressão é distinta para os diferentes sais passíveis de hidratarem, resultando em diferenças na “eficiência” de cada sal relativamente à sua acção de degradação.

Ainda segundo Charola (2000) a deterioração de um material poroso por acção da cristalização de sais dependerá não de um mecanismo isoladamente, mas de vários mecanismos, da presença de água e/ou humidade, do tipo e natureza do sal, da textura, porosidade e superfície do material e das variações nas condições ambientais (temperatura e humidade relativa).

Nos ensaios laboratoriais levados a cabo por Rodríguez-Navarro e Doehne (1999) relativamente à influência da taxa de evaporação, supersaturação e padrão de cristalização de sais de cloreto de sódio e de sulfato de sódio, os autores determinaram que a razão de supersaturação, a cinética da nucleação e crescimento do sal, a influência das condições ambientais (tais como a humidade relativa) e como e onde a supersaturação é alcançada, são parâmetros importantes no processo de degradação por acção da cristalização de sais.

Segundo estes autores, a halite tende a desenvolver-se como cristais cúbicos perfeitos ou como agregados dendríticos (em condições de humidade relativa elevada) geralmente na interface ar-solução (eflorescência), contrastando com a mirabilite (em condições de humidade relativa elevada) e tenardite (em condições de humidade relativa baixa) que tendem a desenvolver-se na solução (sub-eflorescência) como cristais individuais bem desenvolvidos e de rápido crescimento prismático. A formação de halite no interior de uma pedra natural é efectuada de forma uniforme nos seus microporos.

Em condições de humidade relativa baixa, as razões de supersaturação são mais elevadas, levando a que a halite provoque danos quando se desenvolve em formas de não-equilíbrio. A evaporação rápida de uma solução é favorecida pela humidade relativa baixa, temperatura elevada e fluxo de vento.

Sendo a pressão de sucção inversamente proporcional ao raio do poro, à medida que a evaporação progride a solução saturada sofrerá uma sucção dos poros de maior dimensão para os de menor dimensão, onde se concentrará.

Por conseguinte, uma vez alcançada uma supersaturação crítica, ocorrerá a cristalização nos poros de menor diâmetro e não nos de maior diâmetro, actuando estes últimos como um reservatório que fornece a solução aos primeiros, nos quais se consegue alcançar razões mais elevadas de supersaturação, mas em que a nucleação é heterogénea.

Neste sentido apontam também os trabalhos experimentais realizados por Espinosa e Scherer (2008) relativos ao estudo da tensão induzida pela cristalização de sais de sulfato de sódio em calcários (Cordova Cream e Indiana), onde os autores concluem que para um determinado valor de supersaturação é necessário que precipite uma quantidade de sal mais elevada num material com poros de maior dimensão, do que num outro com poros de menor dimensão, para que se exerça a mesma pressão de cristalização (assumindo uma distribuição uniforme dos cristais nos poros).

As formas mais comuns de degradação por acção da cristalização de sais são a descamação e a desagregação granular, concentrando-se os sais na zona que retém durante mais tempo a humidade que, segundo Rodríguez-Navarro e Doehne (1999), se localiza a 1 - 5 cm da superfície da pedra natural, dependendo da porosidade da pedra natural.

A deterioração da pedra natural por acção do gelo resulta da congelação e descongelação da água existente no interior dos seus poros. Existem diferentes teorias sobre esta questão e provavelmente todas integram parte do processo real.

Segundo Matsuoka e Murton (2008) podem distinguir-se dois processos de deterioração por acção do gelo: expansão volumétrica e segregação, ocorrendo uma

expansão volumétrica de 9% quando a água líquida congela. Se o espaço vazio for completamente (ou pelo menos até 91%) preenchido com água, essa expansão de volume exercerá pressão nas paredes dos vazios.

Se a água preencher completamente os espaços vazios presentes na rocha e congelar *in situ*, então teoricamente, segundo os autores, a uma temperatura de – 22 ºC o desenvolvimento de gelo pode gerar pressões de até cerca de 207 MPa no interior das fissuras, se a pedra natural for suficientemente resistente para suportar estes valores de pressão.

Contudo, como referem os autores, as condições para que ocorra deterioração da pedra natural por este processo são incomuns [a rocha tem de se encontrar saturada (ou muito próxima da saturação) e congelar rapidamente em todas as direcções (de modo a ocorrer a congelação da água *in situ*)] questionando-se, por conseguinte, o papel dominante atribuído a este mecanismo para a promoção da degradação por acção do gelo.

Onde este processo parece ocorrer é numa zona centimétrica abaixo da superfície da rocha em que os poros ou fissuras estão preenchidos por água e são submetidos a uma congelação rápida.

Um outro modelo é baseado na noção de que os cristais de gelo se desenvolvem em primeiro lugar em poros de maiores dimensões (ou fracturas) e não em poros pequenos, excepto se estiverem sob pressão. A água presente nos poros de pequena dimensão alimenta os cristais em crescimento por difusão, em vez de congelar *in situ*. Se a água ainda estiver disponível nesses poros quando todos os grandes espaços estiverem ocupados, desenvolve-se uma pressão, permitindo que cristais de gelo se desenvolvam aí também.

A segregação ocorre quando a água líquida migra de um meio poroso em direcção a locais de congelamento onde crescem filmes ou camadas de gelo segregado, resultando de uma sucção induzida por um gradiente de temperatura, induzindo este processo, segundo Kóvacs (2009), uma pressão hidráulica.

O outro mecanismo, referido em Matsuoka e Murton (2008), pelo qual ocorre a deterioração por acção do gelo é a hidrofracturação. Neste processo as pressões de água elevadas necessárias para fracturar a rocha podem provir da expulsão de água em rochas que se encontrem saturadas e possuam poros de maiores dimensões interconectados, ou onde existam gradientes hidráulicos elevados.

Para além disso, a congelação de rochas saturadas com poros suficientemente pequenos para favorecer a criosucção e segregação de gelo podem, se a congelação for

suficientemente rápida, expelir água. Esta se não puder ser drenada à mesma velocidade com que é expelida pode conduzir a um aumento da pressão da água nos poros suficiente para hidrofracturar a rocha.

Freire-Lista *et al*. (2015) desenvolveram estudos laboratoriais relativos à degradação por acção do gelo em quatro tipos distintos de granito, de acordo com a norma UNEEN 1237:2001, tendo submetido as amostras a 280 ciclos de gelo-degelo.

Estes autores concluíram (através da realização de estudos microscópicos e de microporosidade) que apesar deste mecanismo pouco ter afectado a estabilidade mecânica dos granitos estudados (manutenção do módulo de Young) produziu dano através da indução de microfissuras. Referem ainda que, como regra, a cristalização se inicia nas fissuras de maior superfície, sendo que para que se formem cristais de gelo nas fissuras menores a temperatura deverá ser menor. A microfissuração intracristalina foi a forma de fissuração predominante observada, sendo mais evidente no feldspato do que no quartzo e menor ainda na biotite.

Os estudos desenvolvidos por Lindqvist *et al*. (2007) mostraram existir uma boa correlação entre a porosidade aberta e a perda de massa das rochas submetidas ao ensaio de gelo-degelo. De acordo com estes autores as rochas com uma porosidade aberta inferior ou igual a 0,5% são resistentes à acção do gelo independentemente da distribuição da dimensão dos poros.

Nas rochas com poros de forma alongada ou onde existe elevada densidade de fissuras, esses poros e fissuras actuam como fluxos críticos na estrutura e durante o processo de congelação a fissuração ocorrerá em grande medida ao longo destes fluxos. Ainda segundo estes autores, o dano causado por congelação (ensaio com água pura) está mais dependente da porosidade de dimensão micra.

3.1.2.3. Biodeterioração

Dentro da temática referente à biodeterioração da pedra natural encontram-se os estudos de Saiz-Jimenez (1997) e de Braams e Warscheid (2000), entre outros.

Segundo Braams e Warscheid (2000), os efeitos prejudiciais da colonização de microflora na pedra natural variam desde o comprometimento da sua aparência estética até a alterações nas suas características físicas e/ou químicas.

Os efeitos e extensão dos processos de deterioração biogeoquímica são determinados e controlados pela composição química dos minerais e cimento de cada tipo

de rocha, enquanto as influências biogeofísicas são maioritariamente reguladas pela porosidade e forma da superfície interior.

Os processos de deterioração microbiológica podem ser divididos, segundo estes autores, em mecanismos solúveis e insolúveis. Os primeiros incluem reacções ácidas, básicas ou de complexação, assim como outros processos enzimáticos e não enzimáticos, enquanto os segundos são causados por oxidação, redução de complexos de enxofre, degradação de complexos orgânicos metálicos e de quelatos orgânicos metálicos.

Nos materiais inorgânicos a libertação biogénica de ácidos corrosivos é o mecanismo mais frequentemente investigado e conhecido. A biocorrosão é causada pela secreção microbiológica de ácidos orgânicos e inorgânicos. Esta, dependendo dos parâmetros petrológicos, morfológicos e físico-químicos da pedra, resulta em *pitting* localizado e, numa maior escala, em arenização e descamação da superfície da pedra natural, deixando-a erodida e exposta a deterioração ulterior.

Os microorganismos contribuem ainda para a formação de crustas através da aceleração e/ou catalização das reacções. A sua acção está intimamente relacionada com a formação de biofilmes células microbiológicas imobilizadas no substracto e frequentemente embebidas numa matriz orgânica polimérica (polissacarídeos, lipopolissacarídeos, proteínas, glicoproteínas, lípidos, glicolípidos, ácidos gordos e enzimas) de origem microbiológica na superfície da pedra natural que se diferenciam em função do tipo de rocha, condições de exposição e condições ambientais.

Conforme referem Braams e Warscheid (2000) a descoloração microbiológica da superfície da pedra natural age como um importante percursor para a formação de crustas, contribuindo para a perda de valor estético do património edificado. Para além desta constatação, a coloração da superfície das pedras naturais pode alterar as suas propriedades térmicas e hídricas, conduzindo a danos significativos, especialmente em rochas com elevadas proporções de quartzo (impacto térmico) ou com minerais contendo argila (impacto hídrico).

Saiz-Jimenez (1997) refere uma outra faceta da actividade dos microorganismos na pedra natural: a contribuição da actividade biológica para a remoção de poluentes. De acordo com este autor, ao mesmo tempo que existe uma deposição contínua de poluentes na superfície da pedra, ocorre igualmente uma biodegradação, promovida pela acção de microrganismos, conduzindo à sua remoção.

No que respeita aos fungos, podem ser isolados dois tipos de populações: os que utilizam carbono já disponível e os que utilizam derivados do petróleo originados a partir

da deposição de poluentes, sendo frequente a presença de microorganismos fototróficos em crustas negras, formando manchas inestéticas de cianobactérias de coloração verde, castanha e negra nos edifícios.

Ainda segundo Saiz-Jimenez (1997), os microorganismos são igualmente capazes de remover alguns dos componentes mais abundantes das crustas negras, tais como gesso e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, embora a sua utilização não seja vista como um método para a limpeza de fachadas devido a evidentes limitações, tais como a dimensão dos monumentos, o tempo requerido e razões económicas entre outras.

3.2. Avaliação do Processo de Degradação

Conforme referido por Doehne e Price (2010) e Seyfert (2006) a quantificação da degradação da pedra natural não é simples de realizar mediante a utilização de uma técnica isoladamente, isto porque a degradação de uma pedra natural se reveste usualmente de diferentes formas.

No que respeita à quantificação da degradação da pedra natural as técnicas que têm sido utilizadas mais recentemente podem ser subdivididas em: técnicas de superfície e técnicas de sub-superfície.

Relativamente às técnicas de superfície para quantificação da perda de massa de pedra natural enumeram-se as seguintes: medidor de microerosão, perfilometria e métodos ópticos similares, fotogrametria de curto alcance, varrimento laser 3D, interferometria laser, fluorescência LIDAR (*Light Detection and Ranging*), microscopia de força atómica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), interferometria de varrimento vertical (VSI – *Vertical Scanning Interferometry*).

As técnicas que permitem quantificar a deterioração que ocorre na sub-superfície da pedra natural podem subdividir-se [segundo Doehne e Price (2010)] em técnicas de medição *in situ* e ensaios laboratoriais em amostras de pedra natural submetidas a processos de alteração acelerada ou artificial.

As técnicas utilizadas *in situ* incluem: tomografia por ultrassons, radar (GPR – *Ground Penetration Radar*), tomografia de Infravermelhos, tomografia de RX, tomografia de neutrões (SR – *Synchroton Radiation*) e imagem de Ressonância Magnética (MRI – *Magnetic Resonance Imaging*).

3.2.1. Técnicas de Superfície

A técnica de medição de microerosão (MEM – Micro-Erosion Meter) consiste na utilização de um micrómetro numa base triangular equilateral que se apoia em cada canto através de suportes de aço inoxidável.

Possui um deflectómetro localizado num pilar central em que o fuso se estende através da placa da base e as leituras são efectuadas fixando-se a base, através de três parafusos de aço, à superfície da rocha e medindo-se a altura da superfície, num número pré-determinado de pontos, relativamente ao *datum* definido na rocha.

Esta técnica começou a ter maior divulgação e utilização a partir dos trabalhos de High e Hanna em 1970 e tem sido utilizada, segundo Stephenson e Finlayson (2009), para compreensão da taxa de erosão de calcários, na medição da abrasão (provocada pelo vento) em granito, no estudo da degradação de pedra natural utilizada como material de construção e em estudos de alteração com a finalidade de preservar artefactos de arte, embora a sua aplicação mais comum tenha sido na medição da erosão de plataformas continentais.

A utilização do MEM encontra nos trabalhos de Trudgill *et al*. (2001a, 2001b) e Inkepen *et al*. (2012) uma aplicação na monitorização da taxa de degradação da Catedral de S. Paulo em Londres, durante um período de observação de trinta anos.

A perfilometria é uma técnica que utiliza um perfilómetro para medir o perfil de uma superfície, por forma a quantificar a sua rugosidade. Existem perfilómetros de contacto, também designados por perfilómetros *stylos* e os ópticos (ou de não contacto). Nos primeiros, uma agulha de metal (ou *stylus*) move-se através da superfície da pedra e os valores são obtidos por um transdutor que recebe sinais eléctricos a partir da posição do *stylus* [Seyfert (2006)].

Os perfilómetros ópticos [nos quais se enquadram outros métodos similares tais como a triangulação laser, os VSI – (*Vertical Scanning Interferometry*), os microscópios confocais e a holografia digital] projectam uma malha de linhas, fazendo ângulos de 45º, tornando imediatamente evidentes quaisquer irregularidades na superfície a estudar.

A VSI (*Vertical Scanning Interferometry*) e a ATM (*Atomic Force Microscopy*) têm sido utilizadas para monitorizar reacções minerais e os efeitos da biodegradação, destacando-se os trabalhos de Davis e Luttge, Perry, Mcnamara, Mitchell e Herrera, Le Borgne e Vilela citados em Doehne e Price (2010).

A técnica de interferometria laser (que utiliza a viabilidade de utilização dos princípios da interferência da luz como ferramenta de medição) tem sido desenvolvida de modo a que deformações tão pequenas quanto 0.5 µm possam ser detectadas, tendo sido uma técnica utilizada para quantificar alterações na rugosidade de superfícies devido a limpeza por laser [Doehne e Price (2010)]. Esta técnica tem sido também utilizada, com sucesso, para monitorizar a perda de pedra em monumentos [Seyfert (2006)].

A fotogrametria é uma técnica que permite efectuar medições precisas a partir da montagem e análise de pares estereoscópicos de fotografias aéreas, uma vez que as imagens são visualizadas em três dimensões. Tem sido utilizada no domínio da conservação (fornecendo informação precisa do relevo a custos inferiores aos de varrimento por laser) por diversos autores, dos quais se referem Inkpen, Collier e Fontana [citados em Doehne e Price (2010)] sendo possível detectar, com esta técnica, perdas de superfície da ordem de 0.1 mm.

A fluorescência LIDAR (*Light Detection and Ranging*) é uma tecnologia óptica de detecção remota que mede propriedades da luz reflectida de modo a obter a distância e/ou outra informação a respeito de um determinado objecto, sendo também utilizada no domínio da determinação/monitorização de perdas de material da superfície de elementos em pedra natural.

Moses *et al*. (2014) apresentam uma tabela em que estas diferentes técnicas e métodos de medição são sumariamente descritos, referindo os princípios dos mesmos, vantagens e potenciais limitações.

3.2.2. Técnicas de Sub-Superfície

Segundo Moses *et al*. (2014), as alterações que ocorrem na sub-superfície podem ser apenas de natureza física (tais como um aumento na porosidade ou o desenvolvimento de fracturas) ou química, quer como resultado da precipitação de compostos como sais, quer devido à remoção selectiva de compostos por lixiviação. Essas alterações são mais difíceis de quantificar existindo uma série de métodos utilizados para o efeito, que os autores sintetizam em tabela, referindo as principais vantagens e potenciais limitações de cada uma.

3.2.2.1. Métodos *in situ*

A tomografia de ultrassons tem sido bastante utilizada no campo da conservação de pedra natural utilizada em construção, mas esta é uma técnica que envolve técnicos especializados para interpretar correctamente a velocidade de propagação das ondas no meio que atravessam; isto porque existem vários factores que podem fazer variar essa velocidade, designadamente a composição mineralógica da pedra, a presença de fracturas ou fissuras, a presença de argamassas ou de outro tipo de material de reforço que possa existir.

A técnica de GPR (*Ground Penetrating Radar*) é uma técnica semelhante à anterior, uma vez que também utiliza ondas electromagnéticas. Contudo, recorre ao radar, tendo sido inicialmente utilizada em pesquisas relacionadas com a arqueologia. Esta é uma técnica que fornece informação tridimensional sobre a estrutura interna de edifícios históricos, sendo útil na detecção de vazios, soluções, fissuras e na determinação da espessura de paredes em pedra natural.

Outra técnica que tem sido utilizada, para detectar as condições sub-superficiais presentes na pedra natural, é a tomografia de RX. Os varrimentos permitem obter informações acerca das propriedades físicas, estrutura interna e distribuição da dimensão dos poros, assim como obter os padrões de alteração da pedra natural utilizada em construção de edifícios, bem como aferir a efectividade dos tratamentos efectuados.

A tomografia de infra-vermelhos gera imagens visíveis de padrões térmicos podendo obter-se um mapa térmico do movimento das soluções através da pedra natural, tornando deste modo possível avaliar os padrões de degradação da pedra através do estudo de ciclos de evaporação da água.

Por último, a imagem de ressonância magnética (MRI – *Magnetic Resonance Imaging*) permite medir os iões de sódio e hidrogénio em soluções presentes nos materiais porosos.

3.2.2.2. Métodos Laboratoriais

As técnicas utilizadas em laboratório, no âmbito da conservação do património edificado, são efectuadas em amostras retiradas, quando possível, dos locais a estudar, consistindo nas técnicas normais utilizadas para caracterização da pedra natural tais como: a utilização de microscopia de luz polarizada ou microscopia electrónica

combinada com espectroscopia de energia dispersiva, testes higroscópicos e medição da resistência à flexão biaxial, medição da resistência das superfícies e determinação do teor em sais.

A utilização de tomografia de raios X computorizada foi proposta por Jacobs, Sevens e Kunnen [Doehne e Price (2010)] por forma a obter-se mais informação acerca da estrutura interna da pedra natural e das mudanças que ocorrem durante a sua deterioração quando utilizada como material de construção, conseguindo-se resoluções da ordem de 100 µm.

Como referem Doehne e Price (2010) apesar destes avanços, continua a ser difícil observar os tratamentos e os sais dentro dos poros devido à falta de contraste e à pequena quantidade de material observado.

Outra técnica laboratorial, utilizada para a avaliação quantitativa da resposta térmica e hídrica dos materiais de construção aos ciclos de secagem e molhagem é o LVDT (*Linear Velocity Displacement Transducer*), um transdutor para medição do deslocamento linear, que mede a resposta em termos de expansão e contracção do material.

No que respeita à medição de iões de hidrogénio e sódio nas soluções presentes no interior dos materiais porosos, tem sido utilizada a obtenção de imagem por ressonância magnética nuclear (NMR).

Capítulo 4 – Metodologia

4.1. Introdução

Como referido previamente no Capítulo 1, o principal objectivo deste trabalho consiste na análise do comportamento de cinco rochas ígneas graníticas no que se refere à manutenção ou alteração (e respectiva extensão) do seu padrão ornamental, das suas características microestruturais, físico-mecânicas e de durabilidade, quando expostas a atmosferas agressivas e/ou condições climáticas extremas.

Esta análise pressupõe ainda que se averiguem as implicações tecnológicas na sua utilização como material de construção, avaliando a sua conformidade (ou desconformidade) com os normativos europeus em vigor para os produtos de pedra natural, nas diferentes utilizações que lhe podem ser dadas no sector da construção.

Tendo em mente os objectivos supra referidos, a opção seguida consistiu na avaliação das características microestruturais, físico-mecânicas e de desempenho em obra numa fase prévia à exposição a qualquer atmosfera ou condição climática extrema selecionada para estudo, para servirem como valores de referência/controlo.

Posteriormente submeteram-se as cinco tipologias de rochas estudadas a cada um dos cinco ambientes experimentais anteriormente referidos, mediante a realização de ensaios de envelhecimento acelerado, em ambiente laboratorial controlado, incluindo sempre amostras de controlo/referência para comparação dos resultados obtidos.

Numa terceira fase reavaliaram-se algumas das principais propriedades petrográficas, físicas e mecânicas após a exposição a cada um dos ambientes agressivos, para averiguação das alterações sofridas e respectivas implicações tecnológicas quanto à sua utilização como material de construção.

Em todos os ensaios realizados foram seguidas, caso fosse aplicável/exequível, as normas europeias em vigor (sendo estas referidas e resumidamente descritas no presente capítulo). Nos restantes casos, são indicadas as normas utilizadas, assim como os procedimentos e/ou metodologias adoptados.

As características que se revestem de importância para o conhecimento da pedra natural, de forma a possuir-se um conhecimento satisfatório da sua aptidão para a

construção, podem, segundo I-STONE (2008), ser agrupadas em três categorias: identificação, desempenho em obra e durabilidade.

Os ensaios de identificação, como a designação permite antever, destinam-se a determinar as características elementares da pedra natural, sendo importantes para a sua caracterização genérica, dividindo-se em ensaios microestruturais e ensaios físico-mecânicos.

Os ensaios de desempenho em obra, permitem avaliar o comportamento do material uma vez transformado num produto acabado e colocado em obra para desempenho de uma determinada função.

Os ensaios de durabilidade permitem efectuar uma previsão do modo como o elemento de pedra natural se comportará ao longo do tempo e quão estável será o seu desempenho inicial.

Foram consideradas neste estudo, catorze das dezoito características referidas na publicação I-STONE (2008), designadamente:

- identificação: microestrutural (caracterização petrográfica e porosidade aberta) e físico-mecânica (absorção de água, massa volúmica, resistência à compressão uniaxial, resistência à flexão sob carga centrada, módulo de elasticidade dinâmico e coeficiente de dilatação térmica linear).

- desempenho em obra: resistência à fixação mecânica e energia de ruptura.

- durabilidade: resistência ao desgaste por abrasão, resistência ao gelo, resistência ao envelhecimento acelerado por exposição a SO_2, resistência à cristalização de sais e ainda a avaliação da resistência à acção de soluções acidificadas (não contemplada nas características enunciadas na publicação supra referida).

Na mesma linha de raciocínio defendida por Bourgés (2006), de que a avaliação da degradação física e mecânica pressupõe a inclusão de uma variedade de litótipos e a determinação de várias propriedades comuns, foram efectuados os ensaios supra referidos em cinco rochas graníticas.

Os requisitos que uma pedra natural deve verificar, de modo a poder ser utilizada nas diferentes aplicações no domínio da construção, estão contemplados em normas, designadamente em normas europeias, que são transpostas para os diferentes países que integram o espaço europeu. Esses requisitos estão frequentemente relacionados com a resistência a cargas externas, designadamente a resistência à flexão, a resistência à compressão uniaxial, a resistência ao arrancamento e a resistência à abrasão.

De acordo com Yilmaz (2010), a determinação da resistência à compressão

uniaxial é particularmente importante para unidades de alvenaria e pavimentos, assim como a resistência à tracção, que é importante para aplicações como revestimento de fachadas, pavimentos e coberturas de lajes.

Por outro lado, o ensaio de resistência à flexão sob carga centrada, para além de caracterizar os elementos de pedra natural que se destinam a ser utilizados em condições de solicitação à flexão (caso de unidades de alvenaria, lajes e guias para pavimentos exteriores, placas para revestimento de pavimentos e degraus, ladrilhos modulares, cantaria aparelhada e revestimento de fachadas) é o ensaio previsto para a avaliação da resistência ao gelo, na sua vertente tecnológica, na grande maioria dos produtos em pedra natural.

De acordo com Nielsen, citado por Bourgés (2006), os dois principais factores que governam a degradação de uma pedra natural são a porosidade e a resistência mecânica. A compreensão da relação entre estas duas propriedades pode auxiliar a predizer o comportamento futuro da mesma.

Deste modo, das diferentes propriedades de identificação estudadas, a porosidade, a absorção de água, a resistência à flexão sob carga centrada, o módulo de elasticidade dinâmico e a resistência à compressão uniaxial foram as propriedades físico-mecânicas seleccionadas para a avaliação do comportamento dos granitos após a exposição às atmosferas agressivas a que foram submetidos.

No que respeita aos ensaios de durabilidade realizados, a resistência ao envelhecimento acelerado por exposição a SO_2 (com e sem matéria particulada) foi avaliada através da inspecção visual e registo de imagens dos provetes a diferentes escalas (à vista desarmada, por meio da observação em lupa binocular/micrómetro digital com zoom óptico e digital e ainda por SEM), da determinação da perda de massa, da determinação da absorção de água e por fim da avaliação da resistência à compressão uniaxial após a exposição aos ciclos de envelhecimento.

A resistência ao gelo foi avaliada mediante a inspecção visual dos provetes (à vista desarmada), a determinação do módulo de elasticidade dinâmico e a determinação da resistência à flexão sob carga centrada após a exposição aos ciclos de gelo-degelo.

No que respeita à avaliação da resistência à cristalização de sais (nevoeiro salino – NaCl) esta foi realizada através da inspecção visual dos provetes e registo de imagens a diferentes escalas (à vista desarmada e através de lupa binocular/micrómetro digital com zoom óptico e digital), determinação da perda de massa, determinação da porosidade aberta e massa volúmica, determinação da absorção de água e determinação da resistência

à compressão uniaxial no final dos ciclos de nevoeiro salino a que os mesmos foram expostos.

A avaliação da resistência à acção de soluções acidificadas (HCl, HNO_3 e H_2SO_4) foi efectuada através da inspecção visual e registo de imagens a diferentes escalas (à vista desarmada e através de lupa binocular/micrómetro digital com zoom óptico e digital) e pela determinação da perda de massa dos provetes.

4.2. Ensaios de Identificação Microestrutural e Química

4.2.1. Introdução

A identificação microestrutural compreende a caracterização petrográfica, a determinação da porosidade aberta e a distribuição da dimensão dos poros do material em estudo.

De acordo com Bourgés (2006) o principal factor que influencia as propriedades físicas de uma rocha, no que concerne ao transporte de água, é a estrutura dos poros. Contudo, esta característica está estritamente dependente da dimensão do grão que parece ter igualmente uma influência significativa na resistência.

De igual modo, os estudos de Tugrul e Zarif (1998), relativos à relação entre as características texturais e mineralógicas de granitos e as suas propriedades físicas e mecânicas, demonstraram com clara evidência que a dimensão média dos grãos minerais tem impacto na resistência da rocha (existindo uma relação negativa entre estas duas características) e que a composição mineralógica é uma das principais propriedades que controla a resistência.

A resistência elevada em rochas graníticas pode estar igualmente relacionada com o grau de interligação entre os grãos minerais, aumentando com o aumento da percentagem em quartzo e reduzindo-se com a presença de grãos subeuédricos (como por exemplo feldspatos).

De modo semelhante, Prikryl (2001) afirma que a variabilidade da resistência à compressão uniaxial de rochas magmáticas com baixa porosidade, como os granitos, está intimamente relacionada com a dimensão média do grãos dos minerais essenciais que as constituem, sendo essa relação mais pronunciada quando se considera a fase mineral mais resistente (quartzo) e a menos resistente (mica).

Segundo Yilmaz *et al*. (2010) a resistência à compressão uniaxial é influenciada por um elevado número de variáveis petrográficas, designadamente: o volume em percentagem de feldspato potássico, a dimensão máxima dos grãos de feldspato potássico, a dimensão média dos principais minerais essenciais e a dimensão média dos grãos de quartzo.

4.2.2. Caracterização Petrográfica

A caracterização petrográfica dos granitos estudados foi efectuada tendo por base as recomendações e procedimentos constantes na norma EN 12407:2000 (designadamente, entre outros, a indicação da sua proveniência, tipo geológico, coloração, descrição macroscópica e microscópica) tendo-se igualmente utilizado informação constante em publicações (assim como informação disponível *on-line*) devidamente referenciadas no capítulo seguinte.

4.2.3. Porosidade Aberta

Esta característica foi determinada seguindo os procedimentos e recomendações constantes na norma NP EN 1936:2008, norma esta que se utiliza igualmente para a determinação das massas volúmicas real e aparente de uma pedra natural.

A porosidade aberta é o quociente (expresso em percentagem) entre o volume dos poros abertos e o volume aparente do provete e fornece indicações quanto ao sistema capilar da pedra natural.

O ensaio para determinação da porosidade aberta foi realizado em 12 provetes cúbicos (rectificados e com superfície de acabamento do tipo amaciado) de dimensões 50x50x50 (± 5) mm, para cada uma das litologias, perfazendo um total de 60 provetes.

Este ensaio foi ainda realizado em duas séries de provetes (série I e série II) submetidos ao ensaio de resistência à cristalização de sais (item 4.5.6), num total de 14 provetes para cada litologia, perfazendo 70 provetes submetidos ao ensaio de porosidade aberta após exposição aos ciclos de nevoeiro salino e 130 provetes no total.

Após secagem até massa constante - m_d - [atingida quando a variação de massa entre duas pesagens consecutivas com um intervalo de 24 (± 2) h é inferior a 0,1% da massa do provete registada na primeira pesagem] os provetes são colocados numa câmara

de vácuo e submetidos à pressão de 2 (± 0,7) kPa durante 24 (± 2) h (para retirar o ar contido nos seus poros).

Seguidamente, mantendo-se o vácuo, são imersos em água destilada. Após a sua imersão total, a pressão atmosférica é restabelecida mantendo-se os provetes imersos por mais 24 (± 2) h. Transcorrido este período de tempo, procede-se à sua pesagem e registo da massa imersa (m_h) e saturada (m_s) de modo a calcular-se o valor da porosidade aberta (p_0), através da expressão (4.2.3.1):

$$(4.2.3.1.) \quad p_0 = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 \ (\%)$$

4.2.4. Composição Química

A composição química dos granitos em estudo, por análise química clássica, percentagem de elementos maiores, não foi realizada, tendo-se recorrido aos elementos disponíveis na bibliografia consultada, designadamente em Borges (1994), Borges *et al.* (2008) e Moura e Leite (2010).

4.3. Ensaios de Identificação Físico-Mecânica

4.3.1. Introdução

Os ensaios de identificação físico-mecânica executados foram, conforme se referiu anteriormente, os ensaios de absorção de água à pressão atmosférica, massa volúmica aparente, resistência à compressão uniaxial, resistência à flexão sob carga centrada, módulo de elasticidade dinâmico e coeficiente de dilatação térmica linear.

Os ensaios de absorção de água, de resistência à compressão uniaxial, de resistência à flexão sob carga centrada e a determinação do módulo de elasticidade dinâmico, foram ainda executados após a exposição dos provetes às atmosferas agressivas simuladas, de modo a avaliar a eventual variação destas propriedades e o seu impacto na utilização como material de construção.

A resistência à compressão uniaxial é uma propriedade cuja determinação é de importância extrema para qualquer elemento que se preveja submeter a esforços de compressão sem confinamento, sendo, por exemplo, de determinação obrigatória para

marcação CE dos produtos de pedra natural na forma de cubos e paralelepípedos para pavimentos exteriores [Rebola (2011)].

Esta propriedade deve igualmente verificar valores mínimos para aptidão de elementos em pedra natural utilizados como placas para pavimentos e escadas, soleiras e peitoris, ombreiras e cubos e paralelepípedos para pavimentos exteriores [Assimagra (2015)].

A absorção de água à pressão atmosférica, sendo avaliada mediante a realização de um ensaio laboratorial de fácil execução e de carácter não destrutivo, foi determinada sistematicamente numa fase prévia e após a execução dos ensaios de durabilidade.

Esta propriedade, embora não seja de determinação obrigatória para a marcação CE, é recomendada para os seguintes produtos de pedra natural: lajes para pavimentos exteriores, cubos e paralelipípedos para pavimentos, guias para pavimentos exteriores, placas para revestimentos de paredes, ladrilhos modulares, placas para pavimentos e degraus, unidades de alvenaria e produtos para cobertura e revestimentos descontínuos [Rebola (2011)].

Uma pedra natural, para poder ser utilizada como material de construção, não deve ultrapassar valores máximos de absorção de água estabelecidos para aplicações como ladrilhos, placas para revestimentos, bancadas de cozinha e bancadas de WC e placas para pavimentos e escadas [Assimagra (2015)].

A resistência à flexão sob carga centrada, para além de ser um parâmetro de determinação imprescindível para caracterizar os elementos de pedra natural que se destinam a ser utilizados em condições de solicitação à flexão (como é o caso de unidades de alvenaria, lajes e guias para pavimentos exteriores, placas para revestimento de pavimentos e degraus, ladrilhos modulares, cantaria aparelhada e revestimento de fachadas) devendo verificar valores mínimos [Assimagra (2015)], é o ensaio previsto para a avaliação da resistência ao gelo, na sua vertente tecnológica.

O módulo de elasticidade dinâmico, determinado através da medição da frequência de ressonância fundamental longitudinal (num momento anterior e posterior ao ensaio de gelividade) permite igualmente avaliar/monitorizar os efeitos do envelhecimento acelerado através da avaliação da percentagem do seu decréscimo, sendo uma medida indirecta de avaliação da resistência da rocha e do seu grau de degradação.

4.3.2. Absorção de Água

Esta característica foi determinada seguindo os procedimentos e recomendações constantes na norma NP EN 13755:2005, utilizada para a determinação da absorção de água na pedra natural por imersão em água à pressão atmosférica.

A absorção de água reflecte a capacidade da pedra natural para absorver líquidos e gases, desempenhando um papel importante na migração de sais, pelo que valores elevados desta característica permitem antever um desempenho negativo quando aplicada em ambiente exterior.

O ensaio laboratorial foi realizado em provetes cúbicos (rectificados e com acabamento de superfície do tipo amaciado) de dimensões 50x50x50 (± 5) mm, para cada uma das cinco litologias, num total de 200 provetes, distribuídos do seguinte modo:

- 12 x 5 = 60 provetes antes da submissão a qualquer atmosfera agressiva,
- 14 x 5 = 70 provetes após o ensaio de resistência à cristalização de sais (item 4.5.6.),
- 7 x 5 = 35 provetes antes da exposição à atmosfera de SO_2 (item 4.5.4.),
- 7 x 5 = 35 provetes após a exposição a 120 ciclos de SO_2 (este ensaio foi repetido nos mesmos provetes após a exposição a mais 120 ciclos de SO_2 com matéria particulada - item 4.5.5),

perfazendo um total de 235 ensaios de absorção de água à pressão atmosférica realizados.

Após secagem à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante, os provetes são transferidos para um excicador até atingirem a temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC, sendo determinada e registada a sua massa seca – m_d.

Posteriormente são colocados num recipiente, para imersão em água corrente à temperatura de (20±10) ºC até metade da sua altura (tempo t_0). Ao instante t_0 + (60 ± 5) min, adiciona-se água corrente até se atingir $\frac{3}{4}$ da altura dos provetes e finalmente após t_0 + (120 ± 5) min. adiciona-se água até à sua imersão completa – Fig. 4.3.2.

Após t_0 + (48 ± 2) h os provetes são retirados da água, o seu excesso é removido com um pano húmido e pesam-se de seguida, registando-se o valor da sua massa.

Prossegue-se o ensaio voltando a colocar os provetes em imersão e a cada intervalo de (24 ± 2) h são retirados da água, registando-se as suas massas sucessivas - m_i - até atingirem massa constante, correspondendo o resultado da última pesagem à massa do provete saturado (m_s).

Figura 4.3.2. - Ensaio de absorção de água – detalhe dos provetes imersos em água corrente [tempo t_0 + (120 ± 5) min.].

O valor da absorção de água A_b expresso em termos percentuais, é calculado através da expressão (4.3.2.).

$$(4.3.2.) \quad A_b = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100 \ (\%)$$

4.3.3. Massa Volúmica

Tal como se referiu anteriormente no item 4.2.3., a norma NP EN 1936:2008 é a norma que regulamenta igualmente os procedimentos para a determinação das massas volúmicas real e aparente de uma pedra natural.

De acordo com a referida norma, para rochas com baixa porosidade, a diferença entre a massa volúmica real e a aparente são muito pequenas, pelo que para estas rochas basta efectuar a determinação da porosidade aberta e da sua massa volúmica aparente.

O ensaio foi realizado nos mesmos provetes e nas duas séries de provetes (série I e série II) submetidos ao ensaio de resistência à cristalização de sais (item 4.5.6), perfazendo um total de 130 provetes ensaiados.

A massa volúmica aparente ρ_b (kg.m^{-3}) é o quociente entre a massa do provete seco e o seu volume aparente e é calculada através da expressão (4.3.3.).

$$(4.3.3.) \quad \rho_b = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times \rho_{rh}$$

onde ρ_{rh} é o valor da massa volúmica da água a 20 ºC (998 kg.m^{-3}).

4.3.4. Resistência à Compressão Uniaxial

A determinação do valor da resistência à compressão uniaxial de uma pedra natural é regulamentada pela norma NP EN 1926:2008.

O ensaio laboratorial que permite determinar a resistência à compressão uniaxial foi realizado em provetes cúbicos (cuja superfície foi preparada de acordo com o especificado na norma, tendo sido executado um acabamento do tipo amaciado) de dimensões 50x50x50 (± 5) mm, para cada uma das cinco litologias, num total de 180 provetes, distribuídos do seguinte modo:

- 15 x 5 = 75 provetes antes da submissão a qualquer atmosfera agressiva,
- 14 x 5 = 70 provetes após o ensaio de resistência à cristalização de sais (item 4.5.6.),
- 7 x 5 = 35 provetes após a exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2, seguidos de mais 120 ciclos de exposição a atmosfera de SO_2 com matéria particulada (item 4.5.5),

perfazendo um total de 180 ensaios de resistência à compressão uniaxial realizados.

Os provetes após secagem à temperatura de (70 ± 5) ºC até atingirem massa constante, são transferidos para um excicador para arrefecimento até à temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC. Em seguida são efectuadas as medições, previstas na norma, que permitem calcular as secções transversais de cada provete (A), medindo-se igualmente a altura de cada provete para controlo das tolerâncias dimensionais permitidas.

Após o registo das medições supra referidas, o provete (colocado de forma centrada num adaptador próprio, face às dimensões do mesmo, de modo a evitar-se a ocorrência de carregamento excêntrico) é submetido a uma força de carregamento uniforme, sem confinamento lateral, a uma taxa de (1 ± 0,5) Mpa.s^{-1} até atingir a ruptura, registando-se o valor dessa força (F).

A realização do ensaio de resistência à compressão uniaxial foi efectuada utilizando uma prensa hidráulica servo controlada, da marca Eurotronic, modelo KL 300 CE – Figs. 4.3.4.1 e 4.3.4.2.

O valor da resistência à compressão uniaxial - R [expresso em N.mm^{-2} (MPa)] é calculado através da expressão (4.3.4.).

$$(4.3.4.) \quad R = \frac{F}{A} \quad x\ 100\ (\%)$$

onde: F – força de ruptura (N),

A – área da secção transversal do provete (mm^2).

Figura 4.3.4.1. - Ensaio de resistência à compressão uniaxial – provete de granito RE colocado entre os pratos da prensa hidráulica.

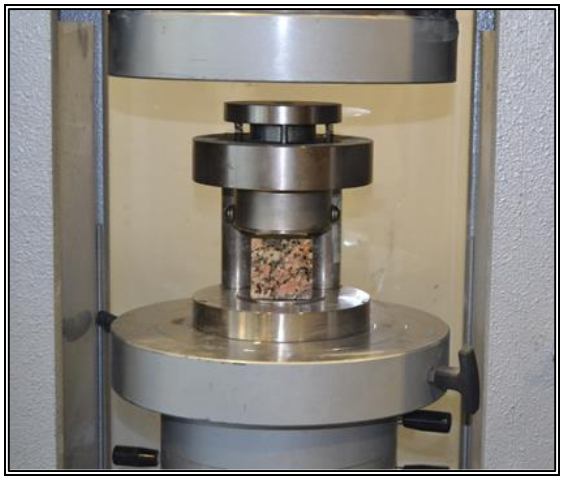


Figura 4.3.4.2. - Ensaio de resistência à compressão uniaxial – detalhe do provete de granito RE colocado no adaptador, para a execução do ensaio.

4.3.5. Resistência à Flexão sob Carga Centrada

O ensaio de resistência à flexão sob carga centrada foi realizado de acordo com os procedimentos constantes na norma NP EN 12372:2008.

Foram ensaiados provetes prismáticos de secção quadrada de dimensões 50x50x300 (± 1) mm (cuja superfície foi preparada de acordo com o especificado na norma, tendo sido executado acabamento do tipo amaciado) para cada uma das cinco litologias, num total de 100 provetes, distribuídos do seguinte modo:

- 10 x 5 = 50 provetes antes da submissão a qualquer atmosfera agressiva;
- 10 x 5 = 50 provetes após o ensaio de resistência ao gelo (item 4.5.6.), perfazendo um total de 100 ensaios de resistência à flexão sob carga centrada.

Após secagem à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante e posterior transferência para um excicador, para arrefecimento até ser atingida a temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC, cada provete é colocado, de forma centrada, sobre os cutelos de apoio, sendo o cutelo de carga colocado a metade do vão ($\frac{l}{2}$) - Fig. 4.3.5.

Através do cutelo de carga, exerce-se uma força centrada com um incremento uniforme a uma taxa de (0,25 ± 0,05) MPa.s^{-1} até que ocorra a ruptura do provete. O valor da força de ruptura (F) é então anotado arredondado a 10 N, sendo efectuadas as medições, junto do plano de fractura do provete, da sua espessura (h) e da sua largura (b).

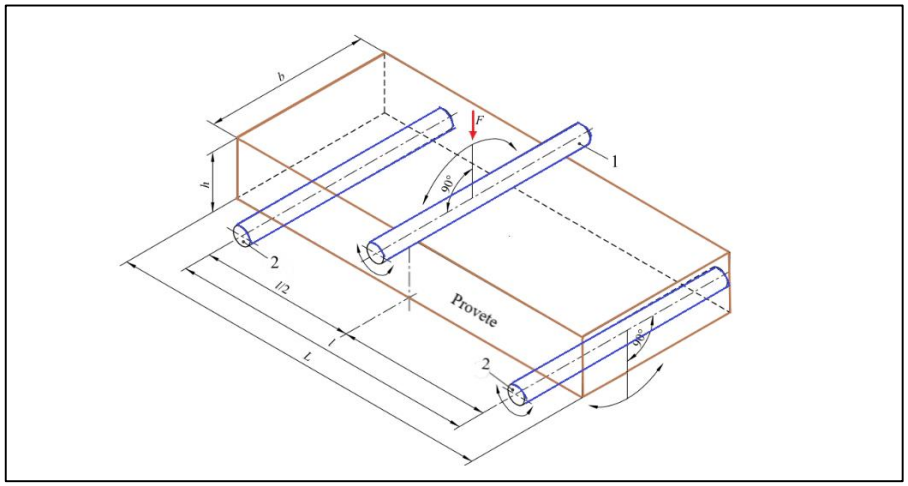


Figura 4.3.5. – Ensaio de resistência à flexão sob carga centrada – esboço do dispositivo de aplicação da força (F) no provete. 1 – cutelo de carga; 2 – cutelos de apoio [adaptado de CT 118 – CEVALOR (2008b)].

A resistência à flexão sob carga centrada - R_{tf} [expressa em N.mm^{-2} (MPa)] é calculada através da expressão (4.3.5.).

$$(4.3.5.) \quad R_{tf} = \frac{3 \times F \times l}{2 \times b \times h^2}$$

onde: F – força de ruptura (N),

l – vão ou distância entre os cutelos de apoio (mm),

b – largura do provete junto ao plano de fractura (mm),

h – espessura do provete junto ao plano de fractura (mm).

4.3.6. Coeficiente de Dilatação Térmica Linear

O coeficiente de dilatação térmica linear é um parâmetro de determinação importante para elementos de pedra natural que venham a ser aplicados em ambientes exteriores, onde se façam sentir temperaturas elevadas ou próximo de fontes de calor.

A determinação do coeficiente de dilatação térmica linear foi efectuada de acordo com os procedimentos descritos na norma EN 14581:2004, na vertente de ensaio de identificação, tendo sido executado o método A – utilização de dilatómetro.

O ensaio foi conduzido em três provetes para cada litologia, cortados com o seu comprimento orientado segundo as três direcções ortogonais principais, figura 4.3.6., perfazendo um total de 15 provetes ensaiados.

Após secagem do provete até massa constante [à temperatura de (70 ± 5) ºC] e transferência para um excicador, para arrefecimento até à temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC, são colocados os termopares e fixados os rebites.

Posteriormente, o provete a ensaiar e a amostra de referência são colocados numa estufa ventilada até que seja atingida a temperatura de (20 ± 1) ºC.

Depois de estabilizada a temperatura em pelo menos 0,5 ºC durante pelo menos 30 minutos o provete é retirado da estufa e o seu comprimento (em mm) é medido e registado o mais rapidamente possível.

Colocam-se os provetes novamente na estufa e repete-se este procedimento após o aumento da temperatura para (80 ± 0,5) ºC. Em seguida utiliza-se o mesmo procedimento para um decréscimo da temperatura até se atingir o valor inicial de (20 ± 1) ºC, terminando-se assim um ciclo de aquecimento/arrefecimento, que deverá ser repetido pelo menos mais uma vez.

O valor do coeficiente de dilatação térmica linear de cada provete na direcção i - α_i (expresso em $ºC^{-1}$) é calculado através da expressão (4.3.6.).

$$(4.3.6.) \quad \alpha_i = \frac{\varepsilon_{si} - \varepsilon_r}{\Delta t} + \alpha_r$$

onde: ε_{si} – dilatação térmica linear unitária do provete na direcção i (10^{-6}),

ε_r – dilatação térmica linear unitária da amostra de referência (10^{-6}),

Δt – (60 ± 1) ºC,

α_r – coeficiente de dilatação térmica linear da amostra de referência (ºC^{-1}).

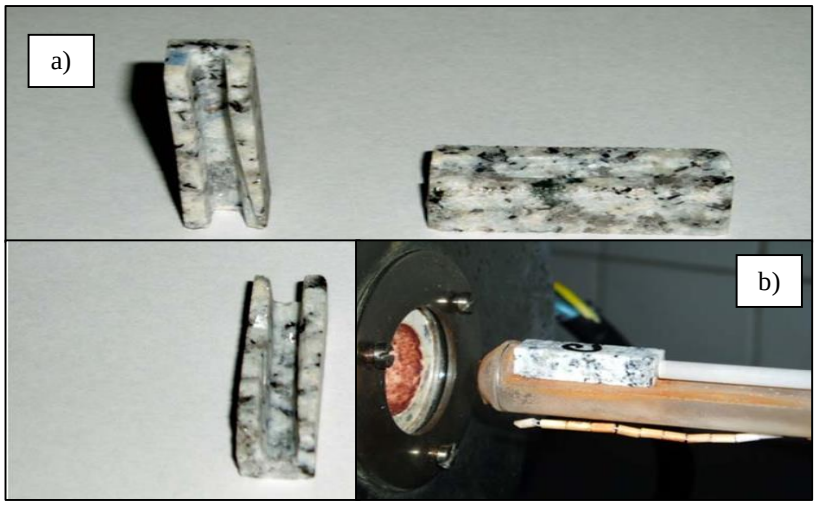


Figura 4.3.6. – Ensaio de determinação do coeficiente de dilatação térmica linear – a) Provetes de granito RA preparados para ensaio, cortados em três direcções ortogonais principais (o entalhe que se observa na figura destina-se a acomodar o termopar no seu interior). b) Provete colocado no porta-provetes.

4.4. Ensaios de Desempenho em Obra

4.4.1. Introdução

Os ensaios de desempenho em obra permitem avaliar o comportamento da pedra natural, uma vez transformada num produto acabado e colocada em obra com o objectivo de desempenhar uma determinada função.

Os ensaios de desempenho em obra executados foram, conforme se referiu anteriormente, o ensaio de resistência à fixação mecânica e o ensaio de resistência ao choque ou energia de ruptura.

O ensaio de resistência à fixação mecânica – resistência às ancoragens é um ensaio que avalia a força de tracção que pode provocar a ruptura de placas de pedra natural, ao

nível dos orifícios de ancoragem, sendo por conseguinte de extrema importância quando se considera efectuar a fixação de placas em revestimentos (designadamente revestimentos de fachadas) que utilize sistemas de grampos (agrafes).

O ensaio de resistência ao choque (energia de ruptura) pretende avaliar a resistência ao impacto de uma pedra natural. Em termos sumários, o ensaio permite a determinação da altura máxima de queda (na vertical) para a qual a pedra natural tem capacidade de resistir sem apresentar dano.

Por conseguinte, é um ensaio que se reveste de importância significativa quando se pretende efectuar a aplicação da pedra natural em placas para pavimentos, ou em outras situações onde se preveja a possibilidade de impacto por queda de objectos (como por exemplo em bancadas de cozinha).

4.4.2. Resistência à Fixação Mecânica – Ancoragens

O ensaio que avalia a carga de ruptura ao nível do orifício de ancoragem é regulamentado pela norma NP EN 13364:2006.

A determinação desta característica foi conduzida em cinco provetes de cada litologia, na sua variante de identificação (prevista na norma supra referida), tendo-se efectuado para cada provete dois ensaios, pelo que no total se realizaram 50 ensaios de resistência à fixação mecânica.

Cada provete ensaiado consistiu numa placa de secção quadrada, com acabamento do tipo amaciado, de dimensões 200x200 (± 1)x30 (± 3) mm, com um orifício localizado no centro geométrico de cada uma das faces rectangulares e perpendiculares a estas, num total de quatro orifícios por placa, sendo o desvio máximo de esquadria admissível de 2 mm, conforme figura 4.4.2.1.

Os orifícios foram efectuados, de acordo com o referido na norma, com recurso a perfuração por via húmida, apresentando as seguintes dimensões:

- diâmetro: 10 (± 0,5) mm,
- profundidade: 30 (± 2) mm,
- espessura da pedra entre a parede do orifício e as duas faces maiores: 10 (± 2) mm.

Após a perfuração e antes da introdução das cavilhas nos orifícios, procede-se à secagem do provete até massa constante à temperatura de (70 ± 5) ºC e transferência para um excicador, para arrefecimento até à temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC.

Posteriormente medem-se e registam-se, com uma aproximação a 0,5 mm, a espessura – d – e a distância – d_1 – da parede de cada orifício à face inferior do provete no sentido

da força, figura 4.4.2.2. Do mesmo modo que a execução dos orifícios, também as dimensões, tolerâncias, colocação e fixação das cavilhas nos orifícios dos provetes obedeceram ao estipulado na norma.

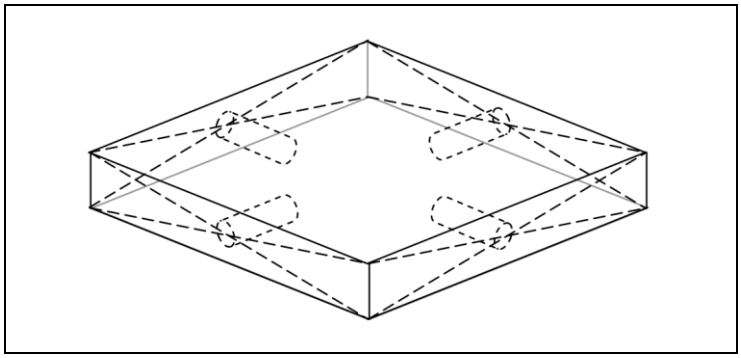


Figura 4.4.2.1. - Resistência à Fixação Mecânica – esquema da montagem para ensaio de um provete sem planos de anisotropia, ensaio de identificação (NP EN 13364:2006).

Em seguida, o provete é fixado entre as duas placas de metal do dispositivo de fixação e exerce-se uma força de tracção ao nível da cavilha, numa direcção perpendicular ao seu eixo, aumentando-se a mesma uniformemente a uma taxa de 50 (± 5) $N.s^{-1}$ até que ocorra a sua ruptura.

Regista-se a força de ruptura F (N) e mede-se a distância máxima entre o centro do orifício e o extremo da fractura – b_A figura 4.4.2.2.

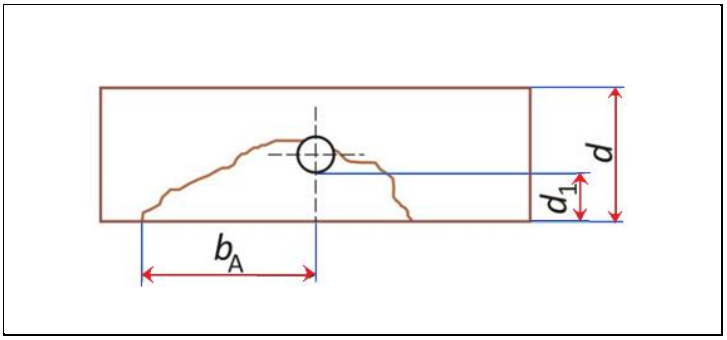


Figura 4.4.2.2. – Resistência à fixação mecânica. Medições a efectuar no provete antes do ensaio d e d_1 e após o ensaio b_A (NP EN 13364:2006).

4.4.3. Energia de Ruptura

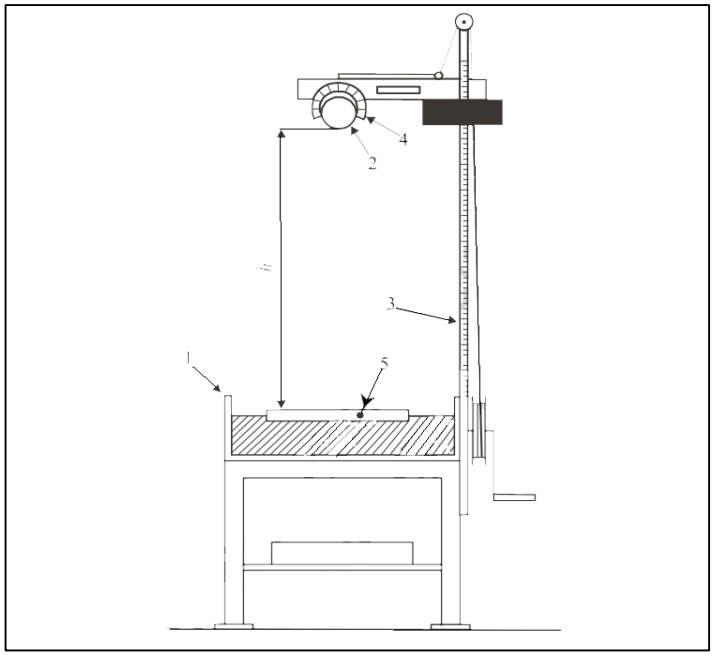
A avaliação da energia de ruptura (ou resistência ao choque) por impacto foi determinada de acordo com os procedimentos descritos na norma EN 14158:2005, na sua variante de ensaio de identificação, tendo sido ensaiados sete provetes (um dos provetes para controlo) de cada litologia.

Os provetes ensaiados consistiram em placas de base quadrada, de dimensões 200x200x30 (±1) mm, com acabamento do tipo amaciado, num total de 35 placas.

Após secagem dos provetes à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante e posterior arrefecimento em excicador, coloca-se horizontalmente o provete de controlo num leito de areia siliciosa, de forma a que o seu centro geométrico se encontre verticalmente alinhado com o centro da esfera de aço de massa 1,00 ± (0,01) kg.

A esfera é deixada cair de uma altura inicial de 100 mm. Se o provete não partir incrementa-se a altura de queda em intervalos de 50 mm até que ocorra a sua ruptura (altura h_t).

Repete-se o ensaio para os restantes provetes, começando numa altura de queda inicial de $h_i = (h_t – 150)$ mm (e no mínimo de 100 mm) anotando-se a altura a que se dá a ruptura de cada provete ensaiado – Fig. 4.4.3.



Legenda da figura:

1- Recipiente com leito de areia siliciosa,
2- Esfera de aço,
3- Haste metálica graduada,
4- Electroíman,
5- Provete a ensaiar,
h- Altura de queda da esfera.

Figura 4.4.3. - Ensaio de energia de ruptura – equipamento para determinação da energia de ruptura por impacto (NP EN 14158:2005).

A energia de ruptura – W (J) – de cada provete, correspondente ao trabalho realizado pela esfera de aço ao cair da altura h, é calculada através da expressão (4.4.3.).

$$(4.4.3.) \quad W = m \times g \times h$$

onde: W – energia de ruptura (J),

m – massa da esfera de aço (kg),

g – aceleração da gravidade (9,806 $m.s^{-2}$)

h altura de ruptura do provete, com duas casas décimais (m).

4.5. Ensaios de Durabilidade

4.5.1. Introdução

Conforme se referiu anteriormente no capítulo 3, a correcta utilização da pedra natural como material de construção pressupõe o conhecimento, entre outras características, da sua durabilidade, de modo a desempenhar cabalmente as funções para as quais foi projectada.

Os ensaios de durabilidade permitem perspectivar de que modo o elemento de pedra natural se comportará ao longo do tempo, e quão estável será o seu desempenho inicial no decurso do tempo de vida útil.

Os ensaios de durabilidade executados em pedra natural correntemente indicados na literatura [como por exemplo em Pinto *et al*. (2006), I – STONE (2008), Rebola (2011) e Assimagra (2015), entre outros] são os ensaios de resistência ao gelo, resistência à cristalização de sais, resistência ao choque térmico e resistência ao desgaste por abrasão.

Contudo, considerando uma base mais alargada de pesquisa de factores/ambientes que se relacionam com a durabilidade de uma pedra natural, podemos encontrar referência na literatura a outros mecanismos que se traduzem em propriedades de durabilidade, como por exemplo: expansão induzida por humidade, potencial de curvatura (*bowing*) em placas utilizadas no revestimento de fachadas, alterações devidas à reacção química de alguns minerais com componentes presentes na atmosfera ou na água, expansão permanente induzida pela humidade e variações de temperatura e resistência ao ataque ácido [I – STONE (2006)].

No que respeita aos agentes poluentes, os ambientes urbanos são sistemas complexos em que se verifica uma variação da concentração dos diferentes poluentes presentes, assim como uma flutuação temporal dos mesmos. Segundo Massey (1998), as concentrações atmosféricas de NO_x (um de entre um possível número de oxidantes e catalisadores da oxidação da fase aquosa do SO_2) estão fortemente ligadas à quantidade de O_3 durante o dia, uma vez que a reacção entre os dois é mediada pela quantidade de luz solar, sendo o equilíbrio entre eles igualmente afectado pela presença de radicais livres.

O princípio da reacção durante a noite é a formação de NO_3 e N_2O_5 acompanhado por uma redução de O_3, sendo que o N_2O_5 é um agente oxidante moderadamente forte que é rapidamente removido pelo vapor de água para formar HNO_3.

Como se referiu no capítulo anterior, em ambientes urbanos a principal fonte de NO_x provém dos veículos automóveis, aos quais se associa igualmente um aumento de matéria particulada (carbono, ferro e manganês) que pode actuar como catalisadora, promovendo a oxidação da fase aquosa do SO_2, originando a formação de gesso na superfície da pedra natural.

Tendo em consideração as constatações anteriormente apresentadas, as propriedades de durabilidade determinadas nos litótipos em estudo foram as seguintes: resistência ao desgaste por abrasão, resistência ao gelo, resistência ao envelhecimento acelerado por exposição a SO_2, resistência à cristalização de sais e resistência ao ataque ácido (HCl, HNO_3 e H_2SO_4).

4.5.2. Resistência ao Desgaste por Abrasão – Capon

O ensaio de resistência ao desgaste por abrasão permite avaliar a resistência ao desgaste de placas de pedra natural quando se prevê que venham a ser utilizadas em pavimentos, estando por conseguinte submetidas a tráfego rodoviário e/ou pedonal que pode provocar o seu desgaste, que será também variável em função da tipologia e intensidade desse mesmo tráfego.

A determinação da resistência ao desgaste é de carácter obrigatório para marcação CE de lajes para pavimentos exteriores, cubos e paralelepípedos para pavimentos exteriores de pedra natural, sendo recomendado para ladrilhos modulares, soleiras, peitoris e placas para pavimentos e degraus [Rebola (2011)], devendo verificar valores mínimos em função do produto considerado [Assimagra (2015)].

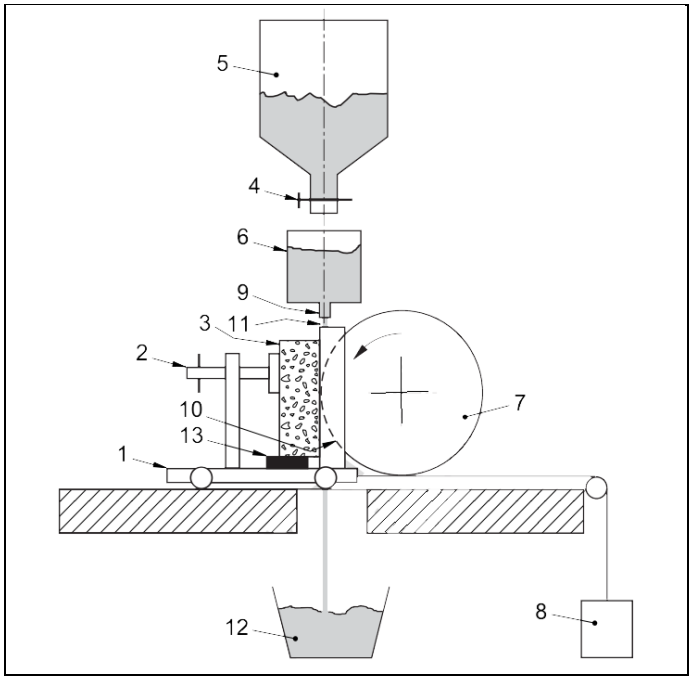
A norma que regulamenta o ensaio é a norma NP EN 14157:2007, que define o método de desgaste com o disco largo (utilização da máquina de Capon) como método de referência – método A.

Para a avaliação desta característica foram ensaiados seis provetes para cada litologia [placas de secção quadrada de dimensões 150x150x30 (± 1) mm, com acabamento do tipo amaciado] perfazendo um total de 30 provetes ensaiados.

Após a preparação dos provetes, a face da placa que se destinará a ficar exposta ao tráfego, depois de fixada no porta provetes da máquina de desgaste Capon, é desgastada por contacto contra a superfície de um disco largo em rotação, com queda de um material abrasivo sobre a zona de contacto provete/disco – Fig. 4.5.2.

O resultado do ensaio, para cada provete, é a medida, em mm, da altura da calote produzida, corrigida por um factor de calibração e arredondada a intervalos de 0,5 mm.

O factor de calibração é determinado periodicamente mediante o ensaio sobre um material de referência (*Marble du Boulonnais* – calcário Francês), sendo que a média da altura da calote (executam-se três ensaios) se deve situar no intervalo 20,0 ± (0,5) mm; caso tal não suceda o factor de calibração será a diferença entre 20,0 mm e o valor de calibração registado.



Legenda da figura:

1- Porta-provetes
2- Parafuso de fixação
3- Provete
4- Válvula de controlo
5- Funil de armazenamento
6- Funil de orientação do caudal
7- Disco de desgaste largo
8- Contrapeso
9- Fenda
10- Calote
11- Caudal de material abrasivo
12- Colector do abrasivo
13- Calço

Figura 4.5.2. - Ensaio de resistência ao desgaste por abrasão – máquina de desgaste Capon (NP EN 14157:2007).

4.5.3. Resistência ao Gelo

A resistência à acção do gelo é um parâmetro de determinação imprescindível quando se pretende efectuar a aplicação de pedra natural no exterior, em zonas em que as condições climáticas se caracterizem por períodos regulares de temperaturas negativas e que se encontrem ciclicamente sujeitas a acções de gelo-degelo. Deste modo, constata-se que apenas nos países cujo clima se pode classificar como pertencendo à zona C da classificação EOTA (tabela 1.2.2.) não será pertinente a análise desta característica [Borges *et al.* (2012)].

Desconhece-se, até ao momento, uma classificação oficial das zonas climáticas europeias no que respeita à acção do gelo, mas combinando os parâmetros intensidade da precipitação com o número de ciclos de gelo-degelo durante um inverno, é possível definir um evento climático crítico (CCE) como sendo um período de gelo precedido por uma determinada quantidade de chuva que poderá afectar a durabilidade do material exposto quando repetido [I-STONE (2008)].

O período de gelo deverá ser tal que toda a água presente nos poros da pedra natural congele, ou seja, que a temperatura mínima desça para um valor inferior a uma temperatura crítica (T_{ci}) durante um período de tempo suficiente. A quantidade de chuva que preceder este período de gelo deve ser tal que o teor em água da pedra natural seja superior a um teor em água crítico (S_{ci}). Os valores de (T_{ci}) e (S_{ci}) devem ser determinados experimentalmente em condições laboratoriais.

Neste pressuposto e tendo como referência a exposição do pavimento, foram definidas as seguintes tipologias de clima no que respeita à acção do gelo:

- severo – mais de 20 CCE,
- moderado – entre 10 e 20 CCE,
- suave – menos de 10 CCE.

A importância da acção do gelo depende, como se depreende, do tipo de clima; contudo, na maioria dos países da Europa (em particular na Escandinávia), no Canadá e em algumas regiões do norte dos Estados Unidos, a acção do gelo é considerada uma causa de degradação muito significativa [I – STONE (2006)]. Segundo Kovács (2009) na Europa Central o número de ciclos de gelo-degelo pode atingir 30 ciclos por ano, considerando-se, por conseguinte, como clima severo.

Sendo Portugal um país exportador de pedra natural para países de diversas latitudes, e sendo obrigatória a marcação CE dos produtos comercializados no espaço

europeu, o ensaio de resistência ao gelo é um ensaio de carácter obrigatório para lajes em pedra natural, pavimentos exteriores, guias para revestimentos exteriores, placas para revestimento de paredes, ladrilhos modulares e placas para pavimentos e degraus [Rebola (2011)] devendo verificar valores mínimos em função do produto considerado [Assimagra (2015)].

A principal propriedade que influencia a degradação da pedra natural devido à acção do gelo é o seu grau de saturação; este é determinado pelas seguintes propriedades intrínsecas: porosidade efectiva, permeabilidade e absorção por capilaridade.

De acordo com Bourgés (2006), a degradação da pedra natural deve-se à cristalização de sais ou à formação de gelo numa estrutura onde uma percentagem substancial de poros de pequena dimensão (0,005 a 0,5 mm) se encontra presente em conjunto com poros de dimensão superior.

No caso de ocorrer uma saturação parcial, a gelivação pode causar a contracção da estrutura dos poros. Isto sucede porque a formação do gelo se inicia nos poros de maior dimensão, devido a razões termodinâmicas, e a água no estado líquido é drenada dos poros de menor dimensão para aqueles, esvaziando-os e submetendo-os a forças capilares, promovendo a contração de toda a estrutura granular.

O ensaio de resistência ao gelo é um ensaio de envelhecimento acelerado em que a simulação da acção dos períodos de gelo-degelo é efectuada através da exposição dos provetes a um determinado número de ciclos de gelo-degelo consecutivos.

A norma europeia que regulamenta a determinação da resistência ao gelo de uma pedra natural é a norma NP EN 12371:2006. Esta norma contém disposições que regulamentam dois tipos de ensaio, de identificação e tecnológico (ensaio A), para avaliação dos efeitos dos ciclos de gelo-degelo em características de desempenho relevantes (usualmente a resistência à compressão uniaxial ou a resistência à flexão).

Para a avaliação desta propriedade nos litótipos em estudo efectuou-se o ensaio na sua variante tecnológica. A resistência ao gelo foi aferida mediante a inspecção visual dos provetes (à vista desarmada), a determinação do módulo de elasticidade dinâmico (de acordo com o procedimento descrito na norma NP EN 14146: 2006 (numa fase prévia e numa fase posterior à execução do ensaio de resistência ao gelo) e a determinação da resistência à flexão sob carga centrada após a exposição aos ciclos de gelo-degelo.

Foram submetidos ao ensaio dez provetes para cada uma das cinco litologias, de secção quadrada e dimensões 50x50x300 (± 1) mm, mais um provete extra, com as

mesmas dimensões, utilizado para monitorização da temperatura, de acordo com o estipulado na referida norma, perfazendo um total de 55 provetes ensaiados.

Os mesmos provetes foram posteriormente submetidos ao ensaio de resistência à flexão sob carga centrada nos termos definidos no ponto 4.3.5.

Após secagem dos provetes à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante e posterior transferência para um excicador, para arrefecimento até ser atingida a temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC, procedeu-se à sua saturação, de acordo com a metodologia descrita no ponto 4.3.2.

Decorridas 48 (± 2) h de saturação colocaram-se os provetes no interior da cuba da câmara de gelo-degelo, seguindo-se os procedimentos constantes na norma do ensaio.

Seguidamente deu-se início à realização de 56 ciclos de gelo-degelo, tendo cada ciclo a duração de 12 h, sendo constituído por um período de 6 h de imersão dos provetes em água, a temperaturas positivas – degelo – e 6 h de exposição ao ar a temperaturas baixas – gelo, rodando-se os provetes de 180º em torno do seu eixo horizontal a cada 14 ciclos.

Durante cada ciclo de 12 h as variações da temperatura no centro do provete extra devem situar-se dentro dos limites definidos no quadro 4.5.3.

Quadro 4.5.3. - Ensaio de resistência ao gelo. Ciclo típico de gelo-degelo e limites de temperaturas superior e inferior admitidos [NP EN 12371:2010].

	Temperatura no centro do provete monitorizado	Tempo
Início do ciclo	≥ + 5 ºC - ≤ + 20 ºC	T_0
Estágio 1	≥ -8 ºC - ≤ 0 ºC	T_0 + 2,0 h
Estágio 2	≥ -12 ºC - ≤ -8 ºC	T_0 + 6,0 h
Estágio 3	Imersão total	T_0 + 6,5 h
Estágio 4	≥ + 5 ºC - ≤ +20 ºC	T_0 + 9,0 h
Estágio 5	≥ + 5 ºC - ≤ + 20 ºC	T_0 + 12,0 h

Após a realização dos 56 ciclos de gelo-degelo os provetes foram submetidos ao ensaio de resistência à flexão sob carga centrada, de acordo com o procedimento descrito em 4.3.5.

A avaliação da resistência ao gelo é efectuada através da variação do valor da resistência à flexão, em termos percentuais, que tenha ocorrido (ΔRtf) de acordo com a expressão 4.5.3.

$$(4.5.3.) \quad \Delta Rtf = \frac{R_{tf} - R_{tf0}}{R_{tf0}} \times 100 \ (\%)$$

onde: R_{tf} – resistência à flexão após 56 ciclos de gelo-degelo,

R_{tf0} – resistência à flexão inicial do provete.

4.5.4. Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2

O ensaio de resistência ao envelhecimento acelerado por exposição a SO_2 foi realizado de acordo com a pr EN BBB:1995. Esta norma especifica um método para avaliar a resistência relativa de uma pedra natural aos danos potencialmente causados pela temperatura, humidade e dióxido de enxofre.

Para a avaliação desta característica nos granitos em estudo, foram ensaiados sete provetes cúbicos (com acabamento de superfície do tipo amaciado) de dimensões 50x50x50 (± 5) mm, para cada uma das cinco litologias, totalizando 35 provetes ensaiados.

Após secagem dos provetes à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante e posterior transferência para um excicador, para arrefecimento até se atingir a temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC, registou-se o valor da sua massa seca.

Em seguida os provetes foram colocados numa câmara estática, com controlo de temperatura, humidade relativa e concentração de SO_2, programada para efectuar 120 ciclos de uma atmosfera controlada de SO_2 .

Cada ciclo consistiu em 6 h de exposição a uma atmosfera de [SO_2] = 10 ppm a 60 ºC e humidade relativa de 30%, seguidas de 6 h de exposição à mesma concentração de SO_2 a 20 ºC e humidade relativa de 90%.

A cada 20 ciclos as amostras foram retiradas da câmara para uma inspecção visual e registo da sua massa. No final dos 120 ciclos as amostras foram retiradas da câmara, secas à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante e colocadas em excicador até atingirem a temperatura ambiente. Em seguida os provetes foram inspecionados visualmente, tendo-se procedido ao registo da sua massa seca.

A avaliação da resistência ao envelhecimento acelerado por exposição a SO_2 foi efectuada com base na observação visual das alterações que pudessem estar patentes nas

superfícies das amostras (por comparação com as mesmas numa fase anterior à exposição à atmosfera agressiva) e ainda por avaliação da variação da massa dos provetes, em termos percentuais (Δm), de acordo com a expressão 4.5.4.

$$(4.5.4.) \quad \Delta m = \frac{M_n - M_0}{M_0} \times 100 \ (\%)$$

onde: M_n – massa seca do provete após 120 ciclos,

M_0 – massa seca inicial do provete.

Foi ainda efectuada uma avaliação da resistência à acção desta atmosfera agressiva, por comparação dos valores iniciais de absorção de água com os valores obtidos para esta mesma característica após a exposição dos provetes aos 120 ciclos de envelhecimento acelerado.

4.5.5. Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2 com Matéria Particulada

O ensaio de resistência ao envelhecimento acelerado por exposição a SO_2, com matéria particulada, pretende simular o ataque químico promovido pelo SO_2 quando combinado com a deposição de partículas provenientes da combustão de combustíveis fósseis, tais como as emitidas pela exaustão de motores de veículos automóveis (diesel e gasolina).

Estas partículas parecem potenciar a sulfatação da pedra natural, quando aplicada em ambiente exterior, conduzindo à formação de crustas negras que contêm na sua composição gesso e diferentes tipos de partículas, como por exemplo as partículas carbonáceas.

O SO_2 e a matéria particulada (PM) são poluentes primários, também designados por precursores, uma vez que dão origem à formação na atmosfera de poluentes secundários, como por exemplo o NO_2 e HNO_3 (que se formam a partir do NO), gotículas de ácido sulfúrico e ácido nítrico (formadas a partir do SO_2 e NO_2 – chuva ácida), aerossóis de sulfatos e nitratos (que podem ser também depositados a seco, particularmente em zonas próximas das fontes emissoras, onde predominam sobre a deposição húmida) e transporte e dissolução dos gases HCl, SO_2 e NO_2 em gotículas de

água atmosférica que depositam, por precipitação, espécies ácidas [Daly e Zannetti (2007); Menz e Seip (2004); Johnson *et al.* (1996)].

A PM primária origina-se a partir de fontes naturais e de fontes antropogénicas e é usualmente classificada em PM_{10} e $PM_{2,5}$. As fontes naturais incluem gotículas de água salgada de origem marinha, pó em suspensão, pólen e cinzas vulcânicas. As fontes antropogénicas incluem a queima de combustíveis fósseis, aquecimento doméstico e transportes (fonte de BC) e a incineração de resíduos da indústria e da agricultura.

Os principais precursores para a PM secundária são o SO_2, NO_x, NH_3 e VOC_s. Estes compostos formam novas partículas no ar ou condensam-se nas pré-existentes para formarem matéria particulada secundária (i.e., aerossóis inorgânicos secundários) – EEA (2017).

Para se estudar o efeito da matéria particulada (em conjunto com o SO_2 atmosférico) na sulfatação dos granitos em estudo, foram recolhidos dois tipos de matéria particulada directamente dos sistemas de exaustão de veículos automóveis movidos a gasolina e a diesel (utilizando-se um pincel) que se designam, neste trabalho, respectivamente por GPM e DPM.

As duas tipologias de PM recolhidas foram caracterizadas química e mineralogicamente através de análise por difracção de raios X (DRX), análise por fluorescência de RX (FRX) e análise FTIR.

A análise de DRX foi efectuada num difractómetro Rigaku DMAX III – C com uma ampola selada de cobre ($\lambda CuK\alpha$ = 1,54056 Å) operando a 40 kV e uma corrente de 30 mA. A gama angular de varrimento 2θ = 10º a 70º com intervalos de 0,08º e tempo de aquisição de 1s por ponto.

Na análise elementar das partículas por FRX foi utilizado o espectrómetro sequencial em dispersão de comprimentos de onda PANalytical XRF – WDS 4 KW AXIOS 4 KN, com uma ampola de Rh, em atmosfera de hélio, tendo a análise semi-quantitativa padrão sido realizada com recurso ao *software* Super Q IQ + da PANalytical.

A análise FTIR da matéria particulada foi efectuada num Thermo Nicolet 6700 utilizando-se pastilhas de KBr.

Após a caracterização da matéria particulada (não se tendo detectado minerais de alteração previamente ao ensaio) procedeu-se à aplicação da mesma (utilizando-se um pincel) na superfície de exposição dos provetes, de modo homogéneo, com uma concentração de 4 $mg.cm^{-2}$, adaptando-se os procedimentos utilizados por Rodriguez-Navarro e Sebastien (1996) e por Simão *et al.* (2006).

Os provetes que foram submetidos a este ensaio foram os mesmos utilizados no ensaio descrito no item anterior, mais três provetes, de menores dimensões, por litologia [aproximadamente cúbicos e de dimensão média (16x17x11) mm, totalizando 15 provetes] para posterior observação da superfície dos mesmos ao SEM.

Resumindo, as amostras expostas simultaneamente na câmara para nova exposição ao SO_2, agora com PM, para cada litologia, foram as seguintes:

a) Um provete cúbico de dimensão 50x50x50 (± 5) mm para controlo (sem aplicação de PM), referenciado com o número 7 e letra C (exemplo CRA7SO_2C);
b) Um provete aproximadamente cúbico de dimensão média (16x17x11) mm para controlo (sem aplicação de PM) e posterior observação ao SEM, referenciado com o número 1 e letra C (exemplo RA1C);
c) Três provetes cúbicos de dimensão 50x50x50 (± 5) mm, com aplicação de resíduo sólido das emissões de veículos a gasolina (com uma concentração aproximada de 4 $mg.cm^{-2}$), referenciados com números ímpares (1, 3 e 5) e letra G (exemplo CRA1SO_2G);
d) Um provete aproximadamente cúbico de dimensão média (16x17x11) mm com aplicação de resíduo sólido das emissões de veículos a gasolina, referenciado com o número 3 e letra G (exemplo RA3G);
e) Três provetes cúbicos de dimensão 50x50x50 (± 5) mm, com aplicação de resíduo sólido das emissões de veículos a diesel (com uma concentração aproximada de 4 $mg.cm^{-2}$), referenciados com números pares (2, 4 e 6) e letra D (exemplo CRA2SO_2D);
f) Um provete aproximadamente cúbico de dimensão média (16x17x11) mm com aplicação de resíduo sólido das emissões de veículos a diesel, referenciado com o número 2 e letra D (exemplo RA2G).

Os provetes foram submetidos de novo ao ensaio de SO_2 utilizando-se a mesma norma, o mesmo procedimento e igual número de ciclos descritos no item 4.5.4.

Após a exposição a mais 120 ciclos de atmosfera de SO_2, as amostras foram retiradas da câmara e colocadas em estufa à temperatura de (70 ± 5) ºC, para secagem até massa constante, e colocadas em excicador até atingirem a temperatura ambiente.

Em seguida procedeu-se à limpeza da superfície das amostras. Esta foi efectuada mediante a imersão dos provetes no solvente n-Hexano 95% (Fisher Chemical Analytical

grade) num banho de ultrassons à temperatura ambiente laboratorial (18 ºC) durante 30 minutos.

Seguidamente foram colocadas em estufa à temperatura de (70 ± 5) ºC até atingirem massa constante e posteriormente arrefecidas em excicador até atingirem a temperatura ambiente, tendo-se procedido ao registo do valor da sua massa seca.

Posteriormente à limpeza dos provetes, a resistência ao envelhecimento acelerado por exposição a SO_2 com matéria particulada (GPM e DPM) foi avaliada através:

- da inspecção visual e registo de imagens dos provetes a diferentes escalas (tendo por comparação os provetes de controlo),
- da determinação da variação de massa,
- da determinação da absorção de água,
- da avaliação da resistência à compressão uniaxial após a exposição aos 240 ciclos de envelhecimento.

A inspecção visual da superfície das amostras foi efectuada quer à vista desarmada quer utilizando a máquina de visão digital Mitutoyo Quickscope, modelo QS – LZB, com zoom óptico e digital (que permite uma ampliação até 147 vezes).

A observação da superfície das amostras por microscopia electrónica de varrimento SEM (*Scanning Electron Microscopy)*, foi efectuada no MICROLAB do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, utilizando um equipamento de FEG-SEM (*Field Emission Gun Scanning Electron*) modelo JEOL JSM7001F [resolução: 1,2 nm a 15 kV] equipado com microanálise por raios-X (EDS) e com o sistema de aquisição de imagem *software* JEOL PC – SEM (Fig. 4.5.5.1).

Figura 4.5.5.1. – Equipamento FEG-SEM utilizado.

As amostras foram colocadas num porta amostras (Fig. 4.5.5.2) com uma fita adesiva de carbono de dupla face e revestidas com um filme de carbono (amostras CE e SPI) ou de Au e Pd (amostras RA, RE e CA) utilizando um *sputter coater* ($\bar{e}$ = 10 a 15 µm) de tecnologia Quorum, modelo Q150T ES, para permitir a observação das superfícies.

Foram obtidas e analisadas imagens SEI da topografia, plano tridimensional, por emissão de electrões secundários e imagens COMPO, de contraste de número atómico, através de electrões retrodifundidos, a 15 keV ou 20 keV, por períodos de tempo útil (*livetime*) 10s - 40s.

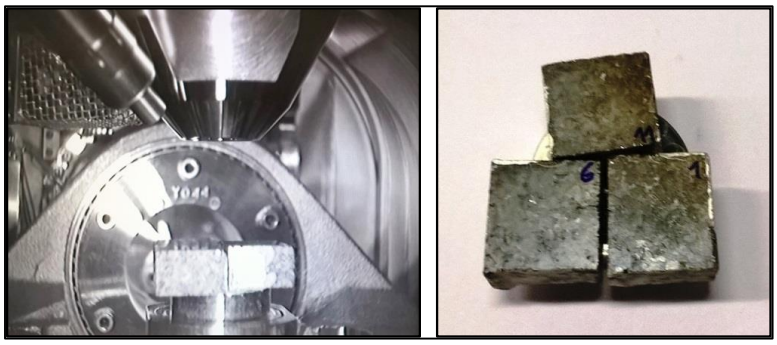


Figura 4.5.5.2. – Amostras colocadas no porta amostras do FEG-SEM.

4.5.6. Resistência à Cristalização de Sais - Nevoeiro Salino

O nevoeiro de origem marinha (onde o NaCl é o principal sal presente na sua constituição) é amplamente reconhecido como promotor da alteração da pedra natural (assim como de outros materiais porosos) que se encontre presente em zonas costeiras, podendo provocar degradação relevante por arenização e perda de material, conduzindo a danos assinaláveis no património construído.

O processo de degradação ocorre por exposição a ciclos consecutivos de secagem e molhagem que causam a cristalização repetida dos sais. Quando esta ocorre à superfície (devido à taxa de evaporação ser inferior ou igual à taxa de deposição) formam-se cristais que se depositam criando um aspecto estético negativo, mas que não provoca danos estruturais significativos – eflorescência. No caso contrário, ocorre a precipitação dos sais no interior da rede porosa do material provocando danos mecânicos sub-eflorescência.

Por conseguinte, a determinação da resistência de uma pedra natural à acção deste mecanismo torna-se relevante quando se prevê a sua utilização no exterior, em ambientes

costeiros ou em locais distantes destas zonas até cerca de 20 km onde, segundo Kóvacs (2009), pode acelerar o processo de meteorização por um factor de 1,59.

O aerossol marinho é um dos principais tipos de partículas na atmosfera. É formado por pequenas gotículas de água do mar que se originam principalmente na zona de rebentação das ondas, sendo a sua composição original igual aquela, onde mais de 85% é cloreto de sódio (Kóvacs, 2009).

A determinação da resistência à cristalização de sais dos litótipos em estudo foi efectuada através da realização do ensaio de envelhecimento acelerado por nevoeiro salino. Este ensaio pretende simular as condições a que ficarão submetidos os produtos em pedra natural quando aplicados em zonas onde se prevê a acção deste mecanismo de degradação.

A simulação é efectuada mediante a exposição dos provetes de pedra natural a ciclos sucessivos de nebulização com uma solução salina e secagem, de acordo com o regulamentado na norma EN 14147:2003.

Para a avaliação da resistência ao envelhecimento por acção de nevoeiro salino, submeteram-se duas séries de 7 provetes, de dimensão 50x50x50 (± 5) mm, de cada uma das cinco litologias (designando-se por série I e série II) a 150 ciclos (75 dias) de nevoeiro salino cada uma, perfazendo um total de 70 provetes ensaiados, utilizando-se para o efeito uma câmara Ascott, modelo S120T.

A câmara foi electronicamente regulada para produzir ciclos compreendendo 4 h (± 15 min.) de nebulização com solução salina, seguidas de 8 h (± 15 min.) de secagem. No decurso de todos os ciclos a temperatura no interior da câmara foi sempre mantida a (35 ± 5) ºC. A solução salina utilizada nos ciclos efectuados foi preparada de modo a obter uma concentração de 100 (± 10) $g.l^{-1}$.

A cada 15 ciclos os provetes foram retirados da câmara e imersos em água desionizada por um período de 5 dias, para remoção do sal, tendo-se substituído a água diariamente e medido a sua condutividade, considerando-se a dessalinização concluída quando o valor da condutividade da água, medido após a colocação dos provetes a dessalinizar, não excedeu duas vezes o valor medido antes da sua imersão em água.

Após estar concluída a dessalinização, foram secos em estufa à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante e posteriormente transferidos para um excicador, para arrefecimento até ser atingida a temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC, procedendo-se de seguida ao registo da sua massa seca (de modo a determinar-se a respectiva variação de massa).

Os provetes foram ainda visualmente inspeccionados a cada 15 ciclos, observando-se as respectivas superfícies expostas (utilizando-se uma lupa binocular Olympus, modelo SZ51) e documentando-se eventuais alterações ocorridas através de registo fotográfico (utilizando-se para o efeito uma Olympus, modelo SP – 500UZ, e máquina de visão digital Mitutoyo Quickscope, modelo QS – LZB).

Embora a norma do ensaio preconize apenas a observação visual dos provetes e o cálculo da percentagem de variação de massa após 60 ciclos (de acordo com a expressão 4.5.6.), o ensaio foi executado para um número significativamente superior de ciclos, de modo a simular condições mais agressivas, tendo igualmente sido avaliada a variação ocorrida relativamente a outras propriedades físicas e mecânicas, designadamente a absorção de água (de acordo com o procedimento descrito em 4.3.2), a massa volúmica aparente e porosidade aberta (de acordo com o procedimento descrito em 4.3.3.) e por último a resistência à compressão uniaxial (de acordo com o procedimento descrito em 4.3.4.).

$$(4.5.6.) \quad \Delta m = \frac{M_n - M_0}{M_0} \times 100 \ (\%)$$

onde: M_n – massa seca do provete após 150 ciclos,

M_0 – massa seca inicial do provete.

4.5.7. Resistência à Acção de Soluções Acidificadas [HCl, HNO_3 e H_2SO_4]

O ensaio de resistência à acção de soluções acidificadas (HCl, HNO_3 e H_2SO_4) pretende avaliar o comportamento da pedra natural face à exposição a atmosferas com componentes ácidas.

Este ensaio deve ser considerado quando se prevê aplicações de elementos de pedra natural em ambiente exterior (designadamente, entre outras, no revestimento de fachadas) em locais onde a chuva ácida se apresenta com uma importância acrescida.

Deve ainda ser considerado para aplicações em ambientes interiores em zonas onde se prevê um risco potencial elevado de que produtos de natureza ácida venham a estar em contacto com a pedra natural (como por exemplo em bancadas de cozinha e em pavimentos) – I-Stone (2006) e Borges (2014).

O termo “chuva ácida” refere-se a nevoeiro, neve ou chuva com um pH inferior a 5,6 - valor do pH médio da precipitação atmosférica na ausência de poluição atmosférica

[devido à recção do dióxido de carbono atmosférico com a água e produção de ácido carbónico H_2CO_3 (Ebbing, 1990)].

Segundo Menz e Seip (2004), a chuva ácida é causada por emissões de SO_2 e NO_x, sendo os valores típicos de pH da precipitação ácida, causada pelas emissões antropogénicas, na ordem de 3,5 a 5,0.

Parte do dióxido de enxofre que é libertado na atmosfera transforma-se em trióxido de enxofre, a partir de processos fotoquímicos ou catalíticos, reagindo ambos com a água presente na atmosfera para formar os ácidos sulfuroso (H_2SO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) respectivamente.

O ensaio de resistência à acção de soluções acidificadas foi conduzido de modo semelhante ao descrito por outros autores que estudaram este mecanismo de degradação, como por exemplo Kobayashi *et al*. (1994) e Franzoni e Sassoni (2011), entre outros.

Apesar de ser expectável uma diminuição das emissões de SO_2 e NO_x e que o CO_2 venha a ter maior predominância na Europa, tal como afirmam, entre outros, os autores referidos no parágrafo que antecede, foi decidido simular a chuva ácida mediante a realização de um ataque com os ácidos sulfúrico e nítrico, uma vez que as emissões de SO_2 e NO_x continuam a apresentar valores muito elevados em algumas zonas e países muito industrializados, como por exemplo na China (Qu *et al*., 2016).

Para cada uma das litologias em estudo, submeteram-se ao ensaio de resistência à acção das soluções acidificadas 4 provetes (de secção quadrada e dimensões 60x60x10 mm) num total de 20 provetes ensaiados. Três desses provetes foram imersos em cada uma das soluções acidificadas e o quarto, não imerso, foi utilizado como provete de controlo, totalizando 20 provetes ensaiados.

As soluções acidificadas de HCl, H_2SO_4 e HNO_3 foram preparadas a partir da diluição de ácidos concentrados (comercializados pela Merck e Pronalab) a 37%, 98% e 65%, respectivamente, para obter soluções acidificadas com concentração de 0,25% (v/v), correspondendo a um pH de 1,16 (para a solução de HCl) 1,40 (para a solução de H_2SO_4) e 1,41 para a solução de HNO_3.

Numa fase anterior à exposição dos provetes às soluções acidificadas, procedeu-se à sua secagem em estufa à temperatura de (70 ± 5) ºC até massa constante e posterior transferência para um excicador, para arrefecimento até ser atingida a temperatura ambiente de (20 ± 5) ºC. Em seguida procedeu-se ao registo da sua massa seca e à observação das superfícies das amostras, efectuando-se o seu registo fotográfico, para comparação após o ataque das mesmas.

Os provetes foram expostos a seis ciclos de ataque ácido, compreendendo cada ciclo 15 dias de imersão total em caixas de Petri, figuras 4.5.7.1 e 4.5.7.2, correspondendo a um total de 90 dias.

Após cada ciclo os provetes foram retirados das soluções acidificadas, lavados em água desionizada, secos, pesados, visualmente inspeccionados e fotografados, procedendo-se à renovação das soluções acidificadas antes do início do ciclo subsequente.

A avaliação da resistência à acção de soluções acidificadas (HCl, HNO_3 e H_2SO_4) foi efectuada através da inspecção visual e registo de imagens a diferentes escalas (à vista desarmada e através de lupa binocular/micrómetro digital com zoom óptico e digital) e pelo acompanhamento da variação de massa dos provetes ao longo dos ciclos efectuados.

O quadro 4.5.7. apresenta um resumo de todos os ensaios realizados e que foram descritos no presente capítulo.

Figura 4.5.7.1. – Ensaio de resistência à acção de soluções acidificadas.

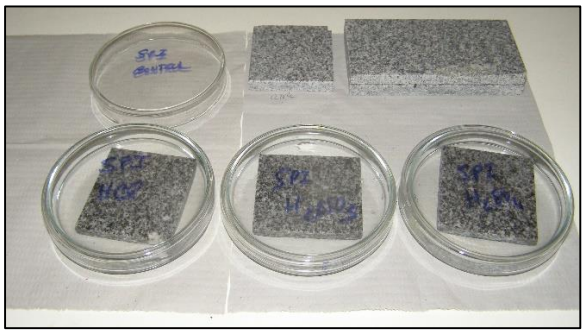


Figura 4.5.7.2. – Ensaio de resistência à acção de soluções acidificadas – pormenor dos provetes de granito SPI.

Quadro 4.5.7. – Quadro resumo dos ensaios laboratoriais executados (identificação, desempenho em obra e durabilidade).

Ensaio Laboratorial	Norma Utilizada	Nº Total Provetes Ensaiados	Nº Total de Ciclos Efectuados
Caracterização Petrográfica	EN 12407:2000	35	n.a.
Porosidade Aberta	NP EN 1936:2008	130	n.a.
Composição Química	n.a.	n.a.	n.a.
Absorção de Água	NP EN 13755:2005	235	n.a.
Massa Volúmica	NP EN 1936:2008	130	n.a.
Resistência à Compressão Uniaxial	NP EN 1926:2008	180	n.a.
Resistência à Flexão sob Carga Centrada	NP EN 12372:2008	100	n.a.
Coeficiente Dilatação Térmica Linear	EN 14581:2004	15	n.a.
Resistência à Fixação Mecânica Ancoragens	NP EN 13364:2006	50	n.a.
Energia de Ruptura	EN 14158:2005	35	n.a.
Resistência ao Desgaste por Abrasão	NP EN 14157:2007	30	n.a.
Resistência ao Gelo	NP EN 12371:2006	55	n.a.
Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2	Pr EN BBB:1995	35	120
Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2 com Matéria Particulada	Pr EN BBB:1995	50	120
Resistência à Cristalização de Sais – Nevoeiro Salino	EN 14147:2003	70	150
Resistência à Acção de Soluções Acidificadas	n.a.	20	6 (90 dias)

Capítulo 5 Resultados Experimentais e Discussão

5.1. Ensaios de Identificação Microestrutural e Química

5.1.1. Caracterização Petrográfica

Do ponto de vista petrográfico os granitos Rosa Arronches (RA) e Rosa Santa Eulália (RE) pertencem ao "granito externo" referido em Menéndez *et al*. (2006b).

Trata-se de um granito equigranular de grão médio a grosseiro, com algumas variedades ligeiramente porfíricas, formado por quartzo, feldspato potássico, biotite, plagioclase e anfíbola do tipo hornblenda (cujo conteúdo modal é acessório, parecendo aumentar ligeiramente na proximidade de corpos ígneos básicos incluídos no granito) com alguma alteração clorítica.

Caracterizam-se ainda, segundo os mesmos autores, por possuírem uma baixa proporção modal de plagioclase relativamente ao feldspato potássico, bem como pela coloração rosada dos feldspatos.

Macroscopicamente o granito RA é um granito de grão grosseiro porfiróide de coloração levemente rosada (determinada pelos fenocristais de feldspato) numa matriz branca-acinzentada com pontuações escuras dispersas na matriz (Fig.5.1.1.).

Ao microscópio petrográfico é uma rocha fanerítica com textura holocristalina, hipidiomórfica, granular, porfiróide. Como minerais essenciais apresenta feldspato potássico (40%) – microclina, plagioclase (30%), quartzo (20%) e biotite (8%). Os principais minerais acessórios (2%) são zircão, apatite e opacos.

O granito RE é um granito biotítico de grão médio a grosseiro de coloração rosada homogénea, determinada pelos cristais de feldspato potássico (Fig.5.1.1.). Microscopicamente é uma rocha holocristalina que apresenta igualmente textura hipidiomórfica granular. Os minerais principais são feldspato potássico (35%) – microclina, apresentando ligeira caulinização, plagioclase (25%), quartzo (30%), biotite (8%) e como minerais acessórios (2%) zircão, apatite, esfena, alanite e opacos.

No que respeita aos granitos CA e CE, incluídos no designado "granito central" de Menéndez *et al.* (2006b) apresentam-se como granitos de grão médio a fino, que

tendem a ser gradualmente mais leucocráticos quando localizados na parte mais interna do “granito central”.

Segundo os mesmos autores destaca-se nesta paragénese abundância de plagioclase relativamente ao feldspato potássico e também a forma mais sub-arredondada do quartzo nas *fácies* mais leucocráticas.

O granito CA é um granito biotítico de grão médio ligeiramente porfiróide de cor cinzento-azulada (Fig.5.1.1.). Microscopicamente é uma rocha fanerítica que apresenta textura holocristalina e hipidiomórfica granular, sendo mineralogicamente constituída por feldspato potássico (26%) – microclina (por vezes intensamente pertitizada), plagioclase (33%), quartzo (35%), biotite (5%) e como minerais acessórios (1%) muscovite, zircão, apatite e esfena.

O granito CE é um granito biotítico de grão médio a fino e de coloração cinzenta homogénea (Fig.5.1.1.). Ao microscópio petrográfico trata-se de uma rocha fanerítica, com textura holocristalina e hipidiomórfica granular. Os minerais principais são feldspato potássico (25%), microclina apresentando ligeira caulinização, plagioclase (30%), quartzo (35%), biotite (9%) e como minerais acessórios (1%) muscovite, zircão, apatite, esfena e opacos.

O granito SPI é um granito alcalino (por vezes com tendência monzonítica), de grão fino e coloração cinzenta azulada (Borges, 1994), (Fig.5.1.1.). Também Menéndez (1998) o classifica, de acordo com a classificação de Streckeisen (1967, 1973) como monzogranito com textura hipidiomórfica granular.

Microscopicamente é uma rocha fanerítica que apresenta textura hipidiomórfica granular, sendo mineralogicamente constituída por feldspato potássico, maioritariamente microclina (25%), plagioclase (33%), fortemente zonada, quartzo (33%), por vezes zonado, biotite (6%), por vezes alterada para clorite e acessórios (3%) como muscovite (por vezes sericitizada), zircão, apatite, esfena, rútilo, alanite, epídoto, ilmenite e opacos (Borges, 1994, 2011; Solá, 2007; Moura e Leite, 2010).

Ainda segundo Solá (2007), o granito de Alpalhão (SPI) projecta-se em dois campos distintos: granodiorito e monzogranito, sendo as suas assinaturas isotópicas integradas no campo das assinaturas dos granitos do tipo – I australianos [projecção do granito no diagrama ƐNdi *versus* (^{87}Sr /^{86}Sr) de comparação com as assinaturas dos granitóides do tipo – I e tipo – S da região de Lochlan Fold Belt, Austrália], sendo compatível com um protólito gerado na crusta inferior de composição básica a intermédia;

este protólito, mais primitivo do que o que originou o granito de Nisa e o sienogranito de Quareleiros, teve uma contribuição mantélica.

De acordo com Solá (2007) o granito do Pinheiral (SPI) representa uma terceira pulsação magmática independente da maioria dos restantes granitóides que terá derivado do mesmo protólito que o tonalito de aldeia da Mata, tendo derivado de um menor grau de fusão parcial deste, definindo uma série de diferenciação de granodiorito a monzogranito e derivado de um magma granodiorítico por cristalização fraccionada de plagioclase, biotite, quartzo e ilmenite, sendo que os valores de $\delta^{18}O$ sugerem que houve também, segundo esta autora, assimilação de material metassedimentar.

Figura 5.1.1. - Aspecto macroscópico dos granitos Rosa Arronches (1), Cinzento Arronches (2), Rosa Santa Eulália (3), Cinzento Santa Eulália (4) e SPI (5) após polimento.

No quadro 5.5.1. apresentam-se as principais características mineralógicas e petrográficas, assim como a coloração, tipo geológico e designação comercial das rochas ígneas estudadas.

Quadro 5.1.1. – Caracterização petrográfica e mineralógica dos granitos estudados [Borges (1994); Borges *et al* (2012) e Moura e Leite (2010)].

Designação Comercial	Litologia	Descrição Macroscópica	Descrição Microscópica
RA	Granito	Granito de grão grosseiro, porfiróide, de cor levemente rosada determinada pelos fenocristais de feldspato potássico numa matriz branco-acinzentada.	Microclina (40%); Plagioclase (30%); Quartzo (20%); Biotite (8%); Zircão, Apatite e Opacos (2%).

Quadro 5.1.1. (cont.) – Caracterização petrográfica e mineralógica dos granitos estudados [Borges (1994); Borges *et al* (2012) e Moura e Leite (2010)].

Designação Comercial	Litologia	Descrição Macroscópica	Descrição Microscópica
CA	Granito	Granito biotítico de grão médio ligeiramente porfiróide de cor cinzenta – azulada.	Microclina (26%); Plagioclase (33%); Quartzo (35%); Biotite (5%); Muscovite, Zircão, Apatite e Esfena (1%).
RE	Granito	Granito biotítico de grão médio ligeiramente porfiróide de cor cinzenta – azulada.	Microclina (35%); Plagioclase (25%); Quartzo (30%); Biotite (8%); Zircão, Apatite, Esfena, Alanite e Opacos (2%).
CE	Granito	Granito biotítico de grão médio a fino, de cor cinzenta homogénea.	Microclina (25%); Plagioclase (30%); Quartzo (35%); Biotite (9%); Muscovite, Zircão, Apatite, Esfena e Opacos (1%).
SPI	Granito	Granito biotítico monzonítico de grão fino, de cor cinzento-azulada homogénea	Microclina (25%); Plagioclase (33%); Quartzo (33%); Biotite (6%); Muscovite, Zircão, Apatite, Esfena e Opacos (3%).

5.1.2. Porosidade Aberta

No quadro 5.1.2. apresentam-se os resultados obtidos para esta característica em termos dos valores médios que a mesma apresenta para cada litologia. Apresentam-se ainda os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação, assim como o número de provetes ensaiados.

Quadro 5.1.2. – Valores médios da porosidade aberta (p_0), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Porosidade Aberta (%)	$\bar{x}$ = 0,42 [12] s = 0,06 CV = 14,3	$\bar{x}$ = 0,80 [12] s = 0,11 CV = 13,7	$\bar{x}$ = 0,44 [12] s = 0,06 CV = 13,6	$\bar{x}$ = 0,52 [12] s = 0,07 CV = 13,5	$\bar{x}$ = 0,89 [12] s = 0,04 CV = 4,5

Da análise do quadro podemos constatar que os valores iniciais de porosidade aberta são menores nos granitos de coloração rosada (RA e RE) e mais elevados nos granitos de coloração cinzenta (CA e SPI), possuindo o granito CE uma porosidade aberta intermédia.

Os valores apresentados correspondem a valores vulgarmente encontrados na literatura para esta tipologia de pedra natural, sendo considerados, segundo Pinto *et al*. (2006), como valores de porosidade muito baixa (≤ 0,5%) a baixa (0,5% a 1%).

De referir ainda que, de acordo com o guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), os valores se enquadram nos indicados para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas) para um nível de desempenho elevado (0% a 1,1%).

5.1.3. Composição Química

O quadro 5.1.3. apresenta a composição química dos diferentes granitos, expressa como percentagem em massa dos óxidos indicados [Borges (1994); Borges *et al*. (2008) e Moura e Leite (2010)].

Quadro 5.1.3. – Composição química dos granitos estudados, expressa como percentagem em massa dos óxidos indicados. [Borges (1994); Borges *et al*. (2008) e Moura e Leite (2010)].

Característica/Litologia Composição química - Óxidos (%)	RA	CA	RE	CE	SPI
SiO_2	70.72	65.98	71.26	69.16	70.20
Al_2O_3	14.73	15.55	14.12	15.88	15.01
Fe_2O_3(total)	2.74	2.19	2.66	2.83	2.39
MnO	0.03	0.03	0.07	0.08	0.04
CaO	1.74	2.16	1.72	2.22	1.40
MgO	0.67	0.47	0.74	0.68	1.61
Na_2O	3.87	4.28	3.87	3.61	4.12
K_2O	4.43	4.07	4.64	4.56	3.66
TiO_2	0.23	0.25	0.13	0.24	0.43
P_2O_5	0.06	0.12	0.10	0.13	0.28
H_2O	0.42	0.89	0.66	0.60	0.66

Do ponto de vista geoquímico os granitos RA e RE [pertencentes ao "granito externo" referido em Menéndez *et al*. (2006b)] e os granitos CA e CE [incluídos no designado "granito central" de Menéndez *et al*. (2006b)] apresentam relações entre Al – (K + Na + 2Ca) e Fe + Mg + Ti (molar) diferenciadas, sendo que o "granito externo" possui menores valores de ambos os parâmetros, projectando-se nos diagramas de Debom e Lefort [apresentados em Menéndez (2006b)] no campo dos granitos do tipo I, enquanto as amostras do "granito central" se projectam no campo dos granitos de tipo S.

Segundo Menéndez *et al*. (2006b), o "granito externo" classifica-se como ligeiramente peraluminoso [i.e. com índice de saturação em alumina I.S.A. [Al_2O_3/(Na_2O + K_2O + CaO)] entre 1.0 e 1.1 *versus* Indice Agpaítico: molar [(Na + K)/Al] entre 0.8 e 0.9] e do tipo I, enquanto o "granito central" é pouco a bastante peraluminoso [índice I.S.A. de 1.0 a 1.2 e Indice Agpaítico tipicamente entre 0.6 e 0.7] e predominantemente do tipo S.

De acordo com o trabalho de Menéndez *et al.* (2006b), a principal diferença entre elementos maiores presentes nas duas fácies graníticas consiste na maior concentração de CaO e menor concentração de K_2O no "granito central" relativamente ao "granito externo", assim como a presença de teores ligeiramente superiores em Al_2O_3, TiO_2, e MgO no "granito central".

Atendendo ao quadro 5.1.3. pode observar-se que os valores estão parcialmente de acordo com a afirmação anterior, verificando-se de facto concordância no que respeita aos óxidos CaO, Al_2O_3 e TiO_2.

O granito SPI apresenta, do ponto de vista geoquímico, teores mais elevados em Ca, Sr e Zr e razões menores de K/Na quando comparado com monzogranitos do tipo S com idêntico índice de diferenciação, podendo ser considerado como pertencendo aos granitóides levemente peraluminosos e metaluminosos do tipo I (Menéndez, 2002).

5.2. Ensaios de Identificação Físico-Mecânica

5.2.1. Absorção de Água

No quadro 5.2.1. apresenta-se, para cada litologia estudada, os valores médios obtidos para esta característica, o valor do desvio padrão e do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Os valores apresentados referem-se a provetes ensaiados antes da exposição a qualquer atmosfera agressiva, pelo que serão referidos neste trabalho como valores de absorção de água iniciais.

Como se referiu anteriormente, apesar da norma que regulamenta o ensaio referir apenas a necessidade de ensaiar pelo menos seis provetes, foram ensaiados dezanove provetes (sete dos quais foram posteriormente expostos à atmosfera de SO_2, conforme se explicita no ponto 4.3.2.).

Quadro 5.2.1. – Valores médios da absorção de água (A_b), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/ Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Absorção de Água (%)	$\bar{x}$ = 0,14 [19] s = 0,02 CV = 14	$\bar{x}$ = 0,27 [19] s = 0,04 CV = 15	$\bar{x}$ = 0,32 [19] s = 0,04 CV = 12	$\bar{x}$ = 0,20 [19] s = 0,03 CV = 15	$\bar{x}$ = 0,24 [19] s = 0,03 CV = 12

Da análise do quadro pode verificar-se que os valores iniciais de absorção de água à pressão atmosférica normal, para todas as litologias estudadas, correspondem a valores usualmente referidos para granitos no estado são, sendo considerados como valores baixos de absorção de água (0,1% a 0,3%) segundo Pinto *et al*. (2006).

Tendo como referência os valores constantes no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas) as litologias estudadas enquadram-se nos valores apresentados para um nível de desempenho elevado (0% a 0,4%).

De acordo com os valores indicativos para a utilização de granitos em alvenarias e cantarias, em pavimentos e ainda em placas e ladrilhos modulares para revestimento de paredes interiores e exteriores, apresentado em Pinto *et al*. (2004), verifica-se que todos os granitos estudados verificam o requisito de apresentarem um valor médio de absorção de água inferior ou igual a 0,4%.

5.2.2. Massa Volúmica

Os valores obtidos para a massa volúmica são apresentados no quadro 5.2.2. (valores médios), apresentando-se igualmente os valores do desvio padrão, os valores do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados para determinação desta característica.

De modo semelhante ao referido no item 5.2.1, os valores apresentados no quadro dizem respeito a provetes ensaiados antes da exposição a qualquer atmosfera agressiva, sendo referidos neste trabalho como valores de massa volúmica iniciais.

Quadro 5.2.2. – Valores médios da massa volúmica ρ_b, desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/ Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Massa volúmica ($kg.m^{-3}$)	$\bar{x}$ = 2659 [12] s = 41,4 CV = 2	$\bar{x}$ = 2789 [12] s = 149,0 CV = 5	$\bar{x}$ = 2703 [12] s = 106,7 CV = 4	$\bar{x}$= 2680 [12] s = 82,7 CV = 3	$\bar{x}$ = 2680 [12] s = 109,1 CV = 4

Para as cinco litologias ensaiadas, verifica-se que os valores médios das massas volúmicas iniciais correspondem aos valores usuais para granitos no estado são, sendo valores de massa volúmica aparente que se classificam, segundo Pinto *et al*. (2006), como média a alta (2600 $kg.m^{-3}$ – 2800 $kg.m^{-3}$).

Os dados obtidos permitem enquadrar os granitos estudados nos valores referidos para um nível de desempenho elevado (> 2300 $kg.m^{-3}$) no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas).

Verifica-se ainda, que os valores médios das massas volúmicas para as cinco litologias preenchem o requisito referente à utilização de granitos para alvenarias e cantarias, assim como a utilização em pavimentos e em placas e ladrilhos para revestimento de paredes interiores e exteriores, apresentado por Pinto *et al.* (2006) e que deve ser superior a 2560 $kg.m^{-3}$.

5.2.3. Resistência à Compressão Uniaxial

Os valores médios de resistência à compressão uniaxial dos granitos estudados (numa fase prévia à sua exposição a atmosferas agressivas) são apresentados no quadro 5.2.3.

No mesmo quadro apresenta-se igualmente os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Analisando os dados obtidos verifica-se que os valores médios iniciais da resistência à compressão uniaxial correspondem aos valores usuais para granitos no estado são, classificando-se, segundo Pinto *et al*. (2006), como granitos que apresentam uma resistência elevada a muito elevada a alta (147 MPa – 196 MPa e > 196 MPa)

Os granitos CE e SPI, de grão médio a fino e fino, respectivamente, apresentam valores de resistência à compressão uniaxial ligeiramente superiores aos restantes granitos, sendo o granito RA, de granulometria grosseira porfiróide, o que apresenta o valor mais baixo desta característica.

Quadro 5.2.3. – Valores médios da resistência à compressão uniaxial (R), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/ Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Resistência à compressão uniaxial (MPa)	$\bar{x}$ = 196 [15] s = 22,8 CV = 12	$\bar{x}$ = 213 [15] s = 27,7 CV = 13	$\bar{x}$ = 225 [15] s = 11,9 CV = 5	$\bar{x}$= 242 [15] s = 16,6 CV = 7	$\bar{x}$ = 233 [15] s = 37,3 CV = 16

Os valores obtidos permitem enquadrar os granitos estudados no nível de desempenho elevado (> 100 MPa) no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015).

Verifica-se ainda, que os valores médios da resistência à compressão uniaxial obtidos para as cinco litologias é superior a 89 MPa, valor requerido para a utilização de granitos em alvenarias e cantarias ou em pavimentos e em placas e ladrilhos para revestimento de paredes interiores e exteriores, referido em Pinto *et al.* (2006).

5.2.4. Resistência à Flexão sob Carga Centrada

O quadro 5.2.4. apresenta, para cada litologia, os valores médios obtidos para esta característica, os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação, assim como o número de provetes ensaiados.

Os valores apresentados referem-se a provetes ensaiados antes da exposição a qualquer atmosfera agressiva, sendo por conseguinte referidos neste trabalho como valores de resistência à flexão iniciais.

Da análise do quadro podemos constatar que os valores iniciais de resistência à flexão sob carga centrada correspondem a valores usualmente referidos para granitos no estado são, sendo considerados como valores de resistência à flexão média a alta (11,7 MPa a 17,6 MPa) segundo Pinto *et al*. (2006). Contudo, verifica-se que os granitos de granulometria média a fina e fina CE e SPI, respectivamente, apresentam valores médios de resistência à flexão superiores aos restantes granitos.

Quadro 5.2.4. – Valores médios da resistência à flexão sob carga centrada iniciais R_{tf}, desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Resistência à flexão (MPa)	$\bar{x}$ = 14,5 [10] s = 0,8 CV = 6	$\bar{x}$ = 14,5 [10] s = 1,7 CV = 12	$\bar{x}$ = 12,0 [10] s = 1,2 CV = 10	$\bar{x}$= 17,0 [10] s = 0,8 CV = 5	$\bar{x}$ = 17,3 [10] s = 1,2 CV = 7

Tendo como referência os valores constantes no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas) as litologias estudadas enquadram-se nos valores apresentados para um nível de desempenho elevado (> 10,5 MPa).

Os valores obtidos para os cinco granitos verificam ainda o critério requerido para a utilização de granitos em alvenarias e cantarias ou em pavimentos e em placas e ladrilhos para revestimento de paredes interiores e exteriores referido em Pinto *et al.* (2006), que é o de apresentarem um valor de resistência à flexão superior a 10 MPa.

5.2.5.Coeficiente de Dilatação Térmica Linear

Os valores médios obtidos para esta característica encontram-se patentes no quadro 5.2.5. No mesmo quadro apresenta-se ainda, para cada litologia, o valor máximo, o valor do desvio padrão e do coeficiente de variação, assim como o número de provetes ensaiados.

Da análise do quadro podemos constatar que os valores médios do coeficiente de dilatação térmica linear, para todas as litologias ensaiadas, correspondem a valores usualmente referidos para granitos no estado são, sendo considerados como valores baixos a médios (< $6x10^{-6}$.ºC^{-1} e $6x10^{-6}$.ºC^{-1} a $9x10^{-6}$.ºC^{-1}) segundo Pinto *et al*. (2006).

Os granitos de coloração rosa, RA e RE, apresentam valores menos favoráveis para o coeficiente de dilatação térmica linear quando comparados com os restantes granitos de coloração acinzentada, mas ainda assim consideram-se como valores médios.

Quadro 5.2.5. – Valores médios do coeficiente de dilatação térmica linear (α_i), valores máximos (máx.) desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV – %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Coeficiente de dilatação térmica linear ($x10^{-6}$.ºC^{-1})	$\bar{x}$ = 6,9 máx. = 7,7 [3] s = 0,7 CV = 10	$\bar{x}$ = 5,0 máx. = 5,8 [3] s = 0,8 CV = 16	$\bar{x}$ = 8,5 máx. = 10 [3] s = 1,5 CV = 18	$\bar{x}$= 5,7 máx. = 6,8 [3] s = 1,0 CV = 18	$\bar{x}$ = 4,8 máx. = 5,0 [3] s = 0,3 CV = 6

Segundo os mesmos autores o valor desejável para a utilização de granitos em alvenarias e cantarias ou em pavimentos e em placas e ladrilhos para revestimento de paredes interiores e exteriores é que seja inferior a $9x10^{-6}$.ºC^{-1}, o que sucede para os cinco granitos estudados.

Tendo como referência os valores constantes no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas) as litologias estudadas enquadram-se nos valores apresentados para um nível de desempenho elevado (< $8x10^{-6}$.ºC^{-1}).

5.3. Ensaios de Desempenho em Obra

5.3.1. Resistência à Fixação Mecânica – Ancoragens

No quadro 5.3.1. são apresentados os valores médios da carga de ruptura ao nível do orifício de ancoragem (resistência à fixação mecânica) obtidos para as cinco litologias estudadas, assim como o valor do desvio padrão e do coeficiente de variação, e ainda o número de provetes ensaiados.

Analisando os valores médios obtidos verifica-se que os granitos de coloração rosada, RA e RE, apresentam valores mais baixos de resistência à fixação mecânica quando comparados com os restantes granitos de coloração acinzentada. Verifica-se ainda que os granitos de grão médio a fino, CE e SPI, apresentam valores médios mais elevados, sendo o granito RA, de grão grosseiro e porfiróide o que apresenta o valor médio mais baixo.

Segundo Pinto *et al*. (2006), como regra geral, exige-se à pedra natural (para aplicação em placas no revestimento de paredes e fachadas) um valor mínimo de resistência à tracção ao nível do orifício de ancoragem que verifique a dupla condição de ser superior a 6/5 do peso próprio da placa e ≥ 250 N ou 500 N, respectivamente para revestimentos interiores ou exteriores.

No caso em apreço, facilmente verificamos que para qualquer das litologias estudadas o valor da resistência supera largamente os valores fixados de 250 N ou 500 N, pelo que bastará que se verifique a condição especificada na expressão 5.3.1.

Quadro 5.3.1. – Valores médios da resistência à fixação mecânica (F), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Resistência à fixação mecânica (N)	$\bar{x}$ = 2600 [10] s = 226 CV = 9	$\bar{x}$ = 2950 [10] s = 185 CV = 6	$\bar{x}$ = 2700 [10] s = 313 CV = 12	$\bar{x}$= 3050 [10] s = 339 CV = 11	$\bar{x}$ = 3200 [10] s = 381 CV = 12

$$(5.3.1.) \quad F \geq \frac{6\,x\,c\,x\,l\,x\,e\,x\,\rho b}{5}$$

onde: F – força de ruptura ao nível do orifício de ancoragem (N),

c – comprimento da placa (m),

l – largura da placa (m),

e – espessura da placa (valor mínimo admitido = 30 mm),

ρ_b – massa volúmica aparente da pedra natural.

5.3.2. Energia de Ruptura

O quadro 5.3.2. apresenta, para cada litologia, os valores médios obtidos para esta característica, os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação, assim como o número de provetes ensaiados.

Uma análise aos valores apresentados no quadro permite-nos constatar que estes correspondem a valores usualmente referidos para granitos no estado são, sendo considerados como valores de resistência ao choque por impacto (energia de ruptura) média a forte (4,5 J a 6 J – 10 J) segundo Pinto *et al*. (2006).

Quadro 5.3.2. – Valores médios da energia de ruptura (W), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Energia de ruptura (J)	$\bar{x}$ = 4,2 [7] s = 0,4 CV = 9	$\bar{x}$ = 5,0 [7] s = 0,0 CV = 0	$\bar{x}$ = 4,8 [7] s = 0,4 CV = 8	$\bar{x}$= 6,0 [7] s = 0,0 CV = 0	$\bar{x}$ = 6,0 [7] s = 0,0 CV = 0

Considerando a aplicação da pedra natural em pavimentos exteriores, verifica-se que é possível a utilização:

- de qualquer das litologias estudadas em uso privado – energia de ruptura mínima requerida 3 J,

- de qualquer das litologias estudadas à excepção do RA em uso colectivo (energia de ruptura mínima requerida 4,5 J),

- apenas das litologias CE e SPI em uso público (energia de ruptura mínima requerida 6 J) de acordo com Pinto *et al*. (2006).

Numa perspectiva de utilização da pedra natural em placas para revestimento de fachadas exteriores de edifícios, em função da previsão de impactos decorrentes da posição que ocupam nas mesmas, os valores guia mínimos são os seguintes, segundo Pinto *et al.* (2006): rodapés e lambris ou outras aplicações em espaços limitados sujeitas a impactos fortes ≥ 6 J; outras situações de impactos menos gravosos que a descrita acima

3 J a 6 J, situações pouco susceptíveis a impactos 3 J e por último, rodapés e lambris ou outras aplicações em espaços abertos sujeitas a impactos muito fortes ≥ 10 J.

Todos estes requisitos, à excepção do último, são verificados pelos granitos CE e SPI. Os restantes granitos, RA, CA e RE, apenas podem ser utilizados em rodapés e lambris em espaços limitados onde se esperem impactos menos gravosos.

5.4. Ensaios de Durabilidade

5.4.1. Resistência ao Desgaste por Abrasão – Capon

Os valores médios obtidos para a resistência ao desgaste com a máquina de Capon (disco largo) encontram-se patentes no quadro 5.4.1. No mesmo quadro apresentam-se igualmente os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação, assim como o número de provetes ensaiados.

Quadro 5.4.1. – Valores médios da resistência ao desgaste por abrasão – Capon, desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Resistência ao desgaste por abrasão - Capon (mm)	$\bar{x}$ = 15 [6] s = 0,6 CV = 4	$\bar{x}$ = 17 [6] s = 0,5 CV = 3	$\bar{x}$ = 16 [6] s = 0,7 CV = 4	$\bar{x}$= 18 [6] s = 1,1 CV = 6	$\bar{x}$ = 16 [6] s = 0,6 CV = 4

Considerando a relação estabelecida por Moura e Carvalho (1999) entre a resistência ao desgaste Amsler e a resistência ao desgaste Capon para provetes com acabamento do tipo amaciado (expressão 5.4.1.), verifica-se da análise do quadro que os valores médios de desgaste Capon, para todas as litologias ensaiadas, correspondem a valores de resistência alta (17 mm a 20 mm) a muito alta (≤ 17 mm), segundo Pinto *et al*. (2006).

Tendo como referência os valores constantes no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas), as litologias CA e CE enquadram-se nos valores apresentados para um nível de desempenho médio (17 mm) e as litologias RA, RE e SPI enquadram-se nos valores apresentados para um nível de desempenho elevado.

$$(5.4.1.) \quad Y = 5{,}184\ x + 13{,}793$$

onde: Y – resistência ao desgaste Capon (mm),
x – resistência ao desgaste Amsler (mm).

Segundo Pinto *et al*. (2006) e no que concerne à aplicação da pedra natural em pavimentos exteriores e interiores, os valores de resistência ao desgaste Capon obtidos enquadram-se nos valores propostos por estes autores para utilização pública e tráfego intenso (≤ 18 mm). As litologias estudadas apresentam ainda um valor de desgaste Capon inferior ao indicado para a utilização da pedra natural como calçada à Portuguesa (20 mm).

5.4.2. Resistência ao Gelo

5.4.2.1. Inspecção Visual

A observação visual das superfícies dos provetes submetidos a 56 ciclos de gelodegelo permitiu concluir (por comparação com os provetes de referência) que não ocorreram alterações macroscópicas relevantes.

Deste modo, para as cinco litologias ensaiadas atribui-se o valor de zero (0) na escala de classificação apresentada em Pinto *et al.* (2006), uma vez que todos os provetes ensaiados permaneceram intactos.

Quando se consideram os critérios definidos em Assimagra (2015) [mais exigentes quanto ao nível de ciclos de gelo-degelo a realizar para a classificação de desempenho elevado (≥ 140 ciclos)], podemos afirmar que os granitos estudados apresentam um nível de desempenho médio (48 a 139 ciclos sem degradação do aspecto macroscópico), uma vez que se realizaram 56 ciclos de gelo-degelo não se tendo observado, em nenhuma das litologias, a degradação do seu aspecto macroscópico.

5.4.2.2. Módulo de Elasticidade Dinâmico

O quadro 5.4.2.2. apresenta os valores médios do módulo de elasticidade dinâmico inicial e final, i.e., após exposição a 56 ciclos de gelo-degelo, a variação percentual entre

ambos, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Os valores do módulo de elasticidade dinâmico foram calculados a partir da frequência de ressonância fundamental em vibração longitudinal, de acordo com a expressão 5.4.2.2.

$$(5.4.2.2.) \quad Ed_l = 4 \times 10^{-6} \times l^2 \times F_l{}^2 \times \rho$$

onde: Ed_l – módulo de elasticidade dinâmico longitudinal (MPa),
l – comprimento do provete (m),
F_l – frequência de ressonância fundamental em vibração longitudinal (Hz),
ρ – densidade do provete ($kg.m^{-3}$).

Uma apreciação dos valores apresentados no quadro 5.4.2.2. permite-nos verificar que para todas as litologias estudadas não se observou um decréscimo significativo no módulo de elasticidade dinâmico após o ensaio de gelo-degelo, sendo o valor máximo de decréscimo de 5% muito inferior aos 30% de decréscimo indicados em Pinto *et al*. (2006) para se poder considerar que tenha ocorrido degradação da pedra natural.

Quadro 5.4.2.2. – Valores médios do módulo de elasticidade dinâmico inicial (Ed_l), após exposição a 56 ciclos de gelo-degelo (Ed_{lg}), variação percentual (Δ - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Módulo de elasticidade dinâmico inicial – Ed_l (MPa)	$\bar{x}$ = 49830 [10] s = 2480 CV = 5	$\bar{x}$ = 35160 [10] s = 4470 CV = 13	$\bar{x}$ = 45860 [10] s = 4230 CV = 9	$\bar{x}$= 37683 [10] s = 4872 CV = 13	$\bar{x}$ = 38290 [10] s = 5040 CV = 13
Módulo de elasticidade dinâmico após 56 ciclos de gelo-degelo – Ed_{lg} (MPa)	$\bar{x}$ = 47240 [10] s = 2090 CV = 4	$\bar{x}$ = 35680 [10] s = 3790 CV = 11	$\bar{x}$ = 45420 [10] s = 4090 CV = 9	$\bar{x}$= 36323 [10] s = 4374 CV = 12	$\bar{x}$ = 36360 [10] s = 4370 CV = 12
Variação (Δ - %)	-5,2	1,5	-1,0	-3,6	-5,0

5.4.2.3. Resistência à Flexão sob Carga Centrada

O quadro 5.4.2.3.1. apresenta os valores médios da resistência à flexão sob carga centrada inicial para cada um dos cinco granitos estudados e os valores obtidos após a exposição a 56 ciclos de gelo-degelo, a variação percentual entre ambos, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Quando se comparam os valores de resistência à flexão após o ensaio de gelo-degelo com os valores iniciais, pode verificar-se que a variação nesta propriedade é inferior a 20% para as cinco litologias, podendo por conseguinte considerar-se que os cinco granitos estudados são resistentes à acção de 56 ciclos de gelo-degelo, seguindo o critério apresentado em Pinto *et al*. (2006).

Se considerarmos as normas europeias de produtos em pedra natural publicadas pelo CEN, que regulamentam o fabrico de produtos em pedra natural com o objectivo de emissão da declaração de desempenho e marcação CE, reunidas no quadro 5.4.2.3.2., no que respeita à resistência ao gelo, verifica-se que estas não estabelecem critérios relativamente às propriedades da pedra natural avaliada.

Quadro 5.4.2.3.1. – Valores médios da resistência à flexão sob carga centrada inicial (R_{tf}), após exposição a 56 ciclos de gelo-degelo (R_{tfg}), variação percentual (Δ - %)desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Resistência à flexão inicial – R_{tf} (MPa)	$\bar{x}$ = 14,5 [10] s = 0,8 CV = 6	$\bar{x}$ = 14,5 [10] s = 1,7 CV = 12	$\bar{x}$ = 12,0 [10] s = 1,2 CV = 10	$\bar{x}$= 17,0 [10] s = 0,8 CV = 5	$\bar{x}$ = 17,3 [10] s = 1,2 CV = 7
Resistência à flexão após 56 ciclos de gelo-degelo – R_{tfg} (MPa)	$\bar{x}$ = 12,8 [10] s = 0,6 CV = 5	$\bar{x}$ = 13,7 [10] s = 0,6 CV = 4	$\bar{x}$ = 10,1 [10] s = 0,9 CV = 9	$\bar{x}$= 17,1 [10] s =0,6 CV = 4	$\bar{x}$ = 16,8 [10] s = 1,5 CV = 9
Variação - Δ – (%)	-11,7	-5,5	-15,8	0,6	-2,9

Verifica-se que as normas actualmente em vigor não definem limites para os valores das propriedades, mas apenas o tipo de ensaio (de identificação ou tecnológico) a propriedade a considerar para avaliar a resistência ao gelo (no ensaio do tipo tecnológico) e o número de ciclos a executar (quadro 5.4.2.3.3.).

Atendendo ao quadro 5.4.2.3.3. pode concluir-se que os cinco granitos estudados podem ser utilizados em todos os produtos de pedra natural especificados no quadro 5.4.2.3.2., à excepção de cubos e paralelepípedos de pedra natural para pavimentos exteriores, uma vez que resistiram à exposição aos 56 ciclos de gelo-degelo.

No que respeita à sua utilização como cubos e paralelepípedos não se pode efectuar idêntica afirmação, uma vez que a propriedade especificada é a resistência à compressão após exposição a 56 ciclos de gelo-degelo. Contudo, face aos resultados globais obtidos, é provável que revelem um comportamento equivalente ao obtido para os demais produtos.

A conjugação dos resultados obtidos, designadamente a inspecção visual, a avaliação da variação do módulo de elasticidade dinâmico e a variação da resistência à flexão sob carga centrada permite-nos concluir que os cinco granitos estudados são resistentes à acção de 56 ciclos de gelo-degelo.

Quadro 5.4.2.3.2. – Normas europeias para produtos em pedra natural publicadas pelo CEN, com o objectivo final de declaração de desempenho e marcação CE.

Referência Normativa	Objectivo e campo de aplicação
EN 1341:2014	Lajes de pedra natural para pavimentos exteriores.
EN 1342:2012	Cubos e paralelepípedos de pedra natural para pavimentos exteriores.
EN 1343:2012	Guias de pedra natural para pavimentos exteriores.
EN 1469:2015	Placas para revestimento de paredes.
EN 12057:2015	Ladrilhos modulares.
EN 12958:2015	Placas para pavimentos e degraus.
EN 12059:2008 + A1:2011	Trabalhos de pedra e cantaria.

Quadro 5.4.2.3.3. – Normas europeias para produtos em pedra natural e propriedades a considerar para avaliação da resistência ao gelo (ensaio tecnológico).

Referência Normativa	Propriedade a considerar	Número de ciclos de gelo-degelo a efectuar
EN 1341:2014	Resistência à flexão sob carga centrada.	56
EN 1342:2012	Resistência à compressão uniaxial.	56
EN 1343:2012	Resistência à flexão sob carga centrada.	56
EN 1469:2015	Resistência à flexão sob carga centrada.	14
EN 12057:2015	Resistência à flexão sob carga centrada: - Revestimento de Paredes. - Pavimentos.	 14 56
EN 12958:2015	Resistência à flexão sob carga centrada.	56
EN 12059:2008 + A1:2011	Resistência à flexão sob carga centrada: - Predomínio superfícies verticais. - Predomínio de superfícies horizontais.	 12 48

5.4.3. Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2

5.4.3.1. Inspecção Visual

A observação visual das superfícies dos provetes submetidos a envelhecimento acelerado por exposição a 120 ciclos de SO_2 permitiu concluir (por comparação com os provetes de referência) que, a esta escala de observação, não ocorreram alterações muito significativas nas cinco litologias estudadas.

Foram captadas e interpretadas 42 imagens dos cinco granitos estudados, numa fase anterior e posterior à exposição aos ciclos de SO_2, utilizando-se a máquina de visão digital Mitutoyo com zoom óptico e digital.

Nas figuras 5.4.3.1.1. a 5.4.3.1.5. apresentam-se algumas imagens seleccionadas que ilustram as pequenas alterações que ocorreram nas superfícies das amostras.

As condições gerais das observações correspondentes às imagens seleccionadas, apresentadas em todas as figuras, foram as seguintes: lux coaxial e mesa – 0%, luz do anel – 55% e zoom – 0,85, que corresponde a uma ampliação de 36 xs.

As pequenas alterações registadas, comuns aos cinco granitos, consistem numa ligeira oxidação dos minerais ferromagnesianos (como as biotites e alguns opacos) traduzida em auréolas de coloração castanho-alaranjada que invadem os minerais de côr clara.

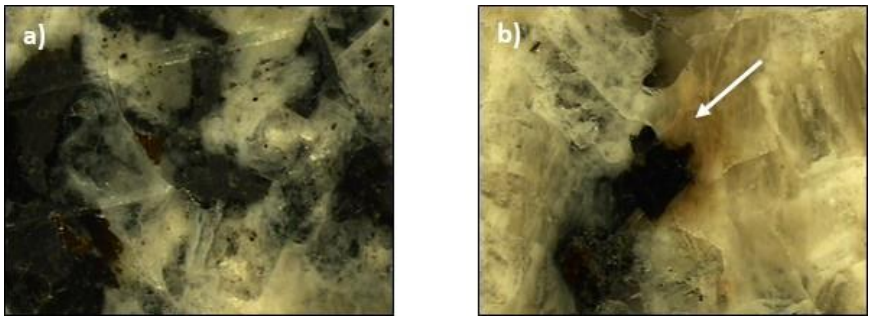


Figura 5.4.3.1.1. – Imagens da superfície do granito RA numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2. Em b) pode observar-se oxidação de biotite.

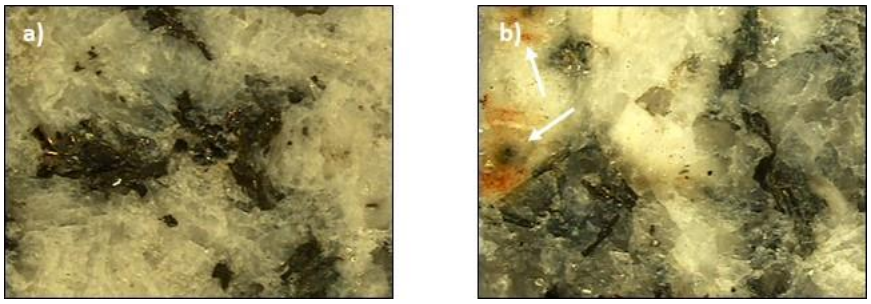


Figura 5.4.3.1.2. – Imagens da superfície do granito CA numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO2. Em b) pode observar-se oxidação de biotite invadindo o quartzo.

No granito RE observou-se ainda uma ligeira microfissuração ao longo dos contactos de grãos de quartzo com feldspatos ou biotites.

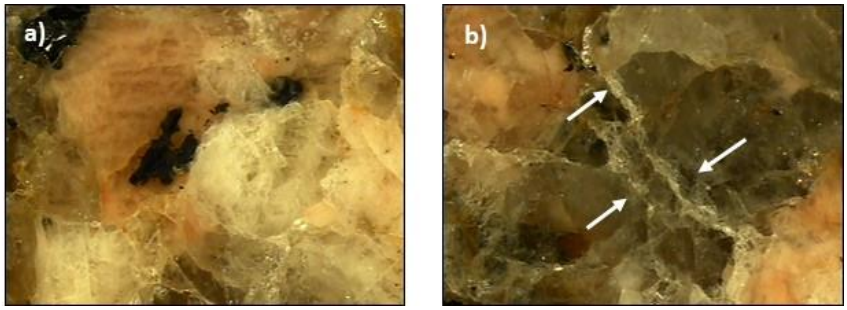


Figura 5.4.3.1.3. – Imagens da superfície do granito RE numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO2. Em b) pode observar-se microfissuração ao longo dos contactos do quartzo com o feldspato.

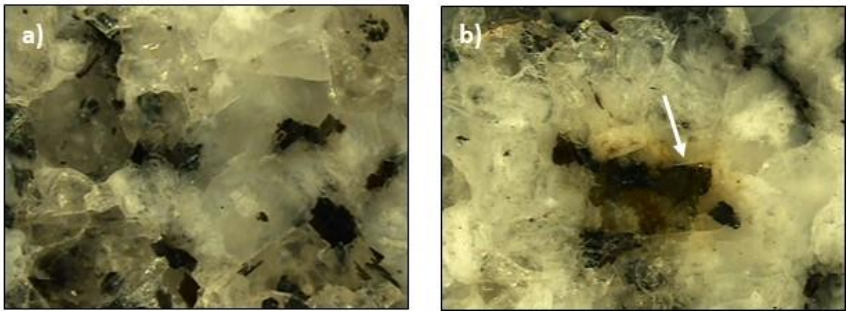


Figura 5.4.3.1.4. – Imagens da superfície do granito CE numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO2. Em b) pode observar-se uma ligeira oxidação de biotite.

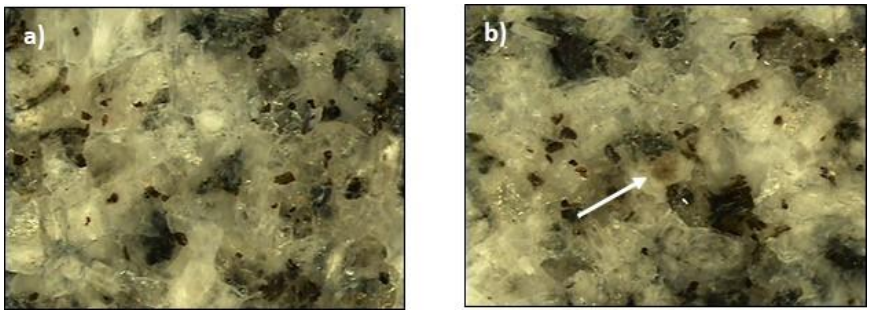


Figura 5.4.3.1.5. – Imagens da superfície do granito SPI numa fase anterior - a) e posterior - b) à sua exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2. Em b) pode observar-se uma muito ligeira oxidação de biotite.

5.4.3.2. Variação de Massa

No quadro 5.4.3.2. apresentam-se os valores médios da massa inicial e final (após a exposição aos 120 ciclos de atmosfera de SO_2) de cada uma das litologias estudadas, a variação percentual ocorrida, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Atendendo aos valores constantes no quadro podemos considerar que ocorreu uma variação de massa para todas as litologias ensaiadas. A variação média de massa ocorrida situa-se entre o valor mínimo de 0,5 g, para o granito RA, e o valor máximo de 1,1 g, para o granito RE.

Quadro 5.4.3.2. – Valores médios da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Massa inicial – M_0 (g)	$\bar{x}$ = 327,63 [7] s = 1,2 CV = 0,4	$\bar{x}$ = 336,54 [7] s = 9,7 CV = 2,9	$\bar{x}$ = 322,78 [7] s = 3,8 CV = 1,2	$\bar{x}$= 310,94 [7] s = 1,7 CV = 0,6	$\bar{x}$ = 359,46 [7] s = 1,8 CV = 0,5
Massa após 120 ciclos de atmosfera de SO_2 – M_n (g)	$\bar{x}$ = 328,10 [7] s = 1,2 CV = 0,4	$\bar{x}$ = 337,43 [7] s = 9,8 CV = 2,9	$\bar{x}$ = 323,88 [7] s = 3,8 CV = 1,2	$\bar{x}$= 311,59 [7] s =1,7 CV = 0,6	$\bar{x}$ = 360,39 [7] s = 1,9 CV = 0,5
Variação - Δm – (%)	0,14	0,27	0,34	0,21	0,26

Considerando agora os valores da variação de massa acumulada, no decurso das pesagens intermédias efectuadas a cada 20 ciclos (sem ter sido efectuada a secagem dos provetes), representada graficamente na figura 5.4.3.2, podemos constatar que para todas as litologias estudadas a variação de massa ocorrida se verificou maioritariamente numa fase inicial (logo após os primeiros 20 ciclos de exposição) mantendo-se praticamente estacionária a partir dos 60 ciclos, correspondentes a 30 dias de exposição a atmosfera de SO_2.

Os incrementos de massa registados no final dos 120 ciclos de exposição, apresentados no quadro 5.4.3.2. poderão ser devidos à oxidação de minerais

ferromagnesianos presentes nas diferentes litologias, como por exemplo a biotite, com a correspondente formação de óxidos de ferro.

De acordo com Shiavon [(2000), (2007)] é também igualmente comum a caulinização de minerais ricos em Na, Ca e K como os feldspatos e a sulfatação de minerais com Ca na sua composição, com a correspondente formação de sais de sulfatos por acção do SO_2.

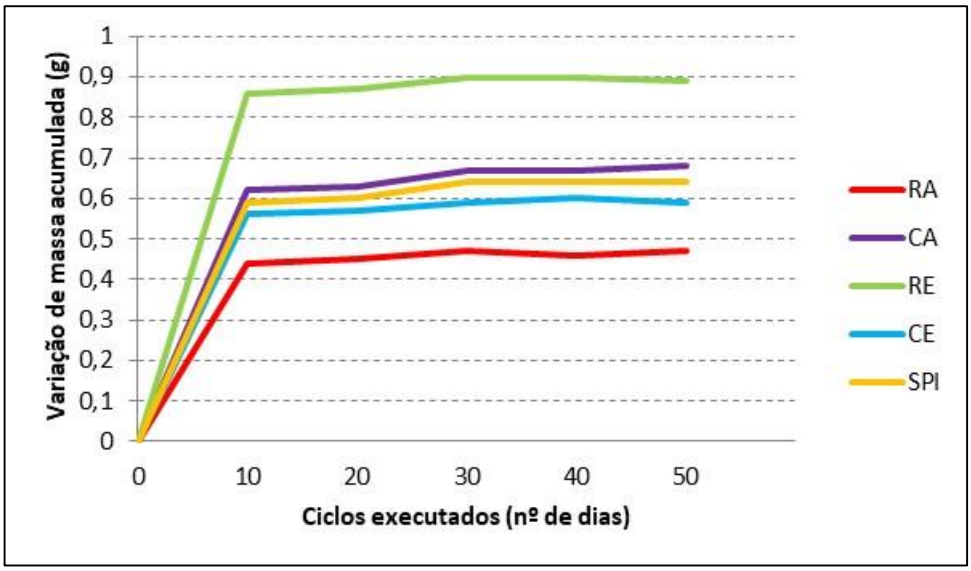


Fig.5.4.3.2. – Variação de massa acumulada (g) *versus* número de ciclos de exposição a atmosfera de SO_2 (dias).

5.4.3.3. Absorção de Água

No quadro 5.4.3.3. apresentam-se os valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), ou seja, após a exposição aos 120 ciclos de atmosfera de SO_2, de cada uma das litologias estudadas, a variação percentual ocorrida, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Uma análise aos valores presentes no quadro permite-nos constatar que todos os granitos apresentaram um aumento significativo do valor médio de absorção de água à pressão atmosférica normal após a sua exposição à atmosfera de SO_2.

Verifica-se ainda que o granito RA apresenta o maior aumento percentual de absorção, seguido do granito CE, e que o granito RE é o que apresenta o menor aumento percentual de absorção de água.

Apesar do aumento percentual da absorção de água ter sido significativo, traduzindo um aumento de porosidade, os valores continuam a situar-se dentro dos limites

de absorção de água considerados por Assimagra (2015) para um nível de desempenho elevado (0% a 0,4%) para as principais aplicações de produtos em pedra natural, embora o granito RE se apresente já no limite superior permitido.

De igual modo, podemos constatar que todos os granitos, apesar de mostrarem uma alteração devido à exposição à atmosfera agressiva ensaiada, continuam a verificar a condição referida em Pinto *et al*. (2004) que permite a sua indicação para utilização em alvenarias e cantarias, em pavimentos e ainda em placas e ladrilhos modulares para revestimento de paredes interiores e exteriores, uma vez que o valor médio de absorção de água é inferior ou igual a 0,4%.

Analisando os resultados obtidos na sua globalidade, podemos referir que a exposição dos granitos à atmosfera de SO_2 promoveu a alteração dos mesmos, que se traduziu numa alteração cromática negativa das superfícies expostas, com a formação de auréolas de côr castanho-alaranjada.

Quadro 5.4.3.3. – Valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), após exposição a 120 ciclos de atmosfera de SO_2, variação percentual ocorrida (ΔA_b %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Absorção de água inicial – A_{b0} (%)	$\bar{x}$ = 0,14 [7] s = 0,01 CV = 5,4	$\bar{x}$ = 0,26 [7] s = 0,03 CV = 10,3	$\bar{x}$ = 0,33 [7] s = 0,01 CV = 2,5	$\bar{x}$= 0,21 [7] s = 0,01 CV = 4,9	$\bar{x}$ = 0,24 [7] s = 0,01 CV = 4,4
Absorção de água após 120 ciclos de atmosfera de SO_2 – A_{bn} (%)	$\bar{x}$ = 0,24 [7] s = 0,01 CV = 6,2	$\bar{x}$ = 0,31 [7] s = 0,03 CV = 8,3	$\bar{x}$ = 0,39 [7] s = 0,03 CV = 8,0	$\bar{x}$= 0,28 [7] s =0,03 CV = 11,0	$\bar{x}$ = 0,30 [7] s = 0,02 CV = 6,4
Variação - ΔA_b – (%)	71	19	18	33	25

Para além desta alteração, verificou-se um aumento da sua massa (muito provavelmente devido à formação de minerais de alteração por processos de caulinização e sulfatação) e um aumento percentual muito significativo do valor médio da absorção de água, designadamente no que respeita ao granito RA, traduzindo por conseguinte que ocorreu uma degradação desta propriedade física devido à exposição à atmosfera de SO_2,

embora os resultados obtidos permitam continuar a considerá-los como aptos para as principais aplicações de produtos em pedra natural.

5.4.4. Resistência ao Envelhecimento Acelerado por Exposição a SO_2 com Matéria Particulada

5.4.4.1. Análise da Matéria Particulada

A caracterização química e mineralógica da matéria particulada, GPM e DPM, através de análise por difracção de raios X (DRX) permitiu concluir pela não existência de fases minerais, não tendo sido igualmente detectados minerais de alteração.

Na análise elementar por fluorescência de RX (FRX), a proporção analisável (uma vez que os elementos com número atómico $Z \leq 8$ não são detectáveis, nos quais se incluem o carbono) permitiu identificar a presença significativa dos óxidos de elementos maiores que se apresentam na tabela 5.4.4.1.

Tabela 5.4.4.1. – Percentagens de concentração dos principais óxidos de elementos maiores, detectados na análise de elementar por FRX da matéria particulada GPM e DPM.

Tipo matéria particulada	Óxidos de elementos maiores	Concentração (%)
GPM	Fe_2O_3	38
	SO_3	23
	CaO	14
	SiO_2	12
DPM	Fe_2O_3	48
	SO_3	19
	CaO	10
	SiO_2	9

Da análise da mesma pode concluir-se que as percentagens de concentração de óxidos de elementos maiores detectadas são muito próximas nos dois tipos de matéria particulada, sendo os óxidos Fe_2O_3 e SO_3 os que têm maior relevância.

A análise dos espectros FTIR da matéria particulada GPM e DPM (efectuada tendo em consideração as tabelas usuais de infra-vermelho) revelou serem muito semelhantes, estando presentes as principais bandas de absorção características de hidrocarbonetos

alifáticos (C-H a 2940 cm^{-1} e a 2870 cm^{-1}, C-H a 1470 cm^{-1} e a 1390 cm^{-1}) e de hidrocarbonetos aromáticos (C=C a 1610 cm^{-1} e a 1640 cm^{-1} esta última muito intensa na GPM), tendo sido igualmente identificados compostos de carbonilo (C=O a 1730 cm^{-1}).

A análise FTIR permitiu também identificar a presença de sulfatos, embora as bandas de absorção (SO_4^{2-} a 615 cm^{-1} e a 688 cm^{-1}) tenham uma intensidade muito fraca e se encontrem tapadas por outras de maior absorção.

No espectro da matéria particulada proveniente da combustão dos motores a gasolina, destaca-se uma banda de absorção de forte intensidade numa zona onde são possíveis absorções devidas às ligações (C-H), SO_4^{2-} ou (S=O).

5.4.4.2. Inspecção Visual

A observação visual das superfícies dos provetes submetidos a envelhecimento acelerado por exposição a 120 ciclos de SO_2 seguida da exposição novamente a outros 120 ciclos de SO_2, com matéria particulada permitiu concluir (por comparação com os provetes de referência) que, à escala de observação macroscópica, não se observam alterações muito significativas nas cinco litologias estudadas, para além de um ligeiro amarelecimento dos minerais claros, provavelmente proveniente da oxidação de minerais ferromagnesianos.

Foram também captadas e interpretadas mais 42 imagens dos cinco granitos estudados antes e após a exposição aos ciclos de SO_2 com a aplicação de matéria particulada na superfície das amostras, utilizando-se a máquina de visão digital Mitutoyo com zoom óptico e digital.

Nas figuras 5.4.4.2.1. a 5.4.2.2.5. apresentam-se algumas dessas imagens que foram seleccionadas e que ilustram as alterações que ocorreram nas superfícies das amostras. As condições gerais das observações correspondentes às imagens apresentadas em todas as figuras, foram as seguintes: lux coaxial e mesa – 0%, luz do anel – 55% e zoom – 0,85, que corresponde a uma ampliação de 36 xs.

A observação das imagens captadas permitiu verificar que as alterações cromáticas registadas se tornaram mais evidentes e generalizadas, quando comparadas com as registadas no item anterior (isto é, após a exposição a atmosfera de SO_2 sem PM).

As alterações observadas, comuns aos cinco granitos, consistem na oxidação dos minerais ferromagnesianos (como as biotites e alguns opacos) traduzida em auréolas de coloração castanho-alaranjada que invadem os minerais de côr clara, designadamente o quartzo e também o feldspato no granito RE, figura 5.4.4.2.3. b) e c).

No granito RA verificou-se, para além da oxidação de ferromagnesianos, microfissuração intra e intergranular em grãos de quartzo, figura 5.4.4.2.1. c). Nos granitos CA e CE, observou-se para além da oxidação dos ferromagnesianos, sinais evidentes de corrosão de biotites com perda de material e cloritização - figura 5.4.4.2.2. b) (corrosão de biotite, no primeiro quadrante da imagem, e pequenas pontuações ferruginosas em opacos) e figura 5.4.4.2.4. b) e c).

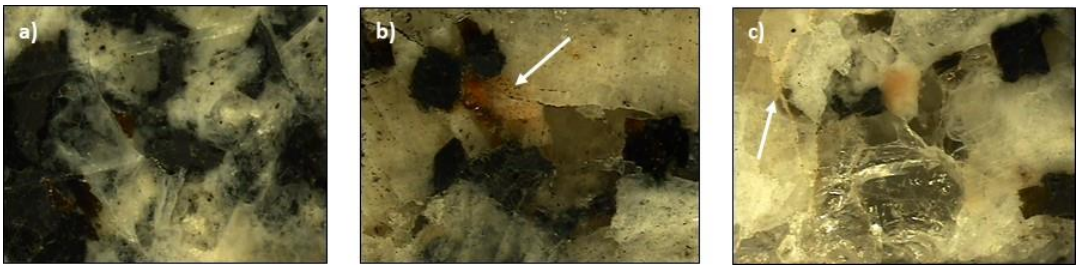


Figura 5.4.4.2.1. – Imagens da superfície do granito RA: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO_2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO_2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO_2 com GPM.

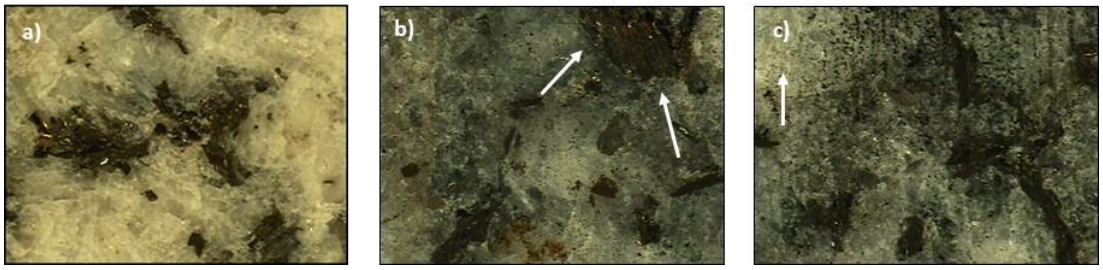


Figura 5.4.4.2.2. – Imagens da superfície do granito CA: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO2 com GPM.

Verifica-se que as principais alterações visíveis a esta escala de observação, apesar de comuns aos cinco granitos estudados, estão menos presentes no granito SPI e são mais evidentes no granito RE.

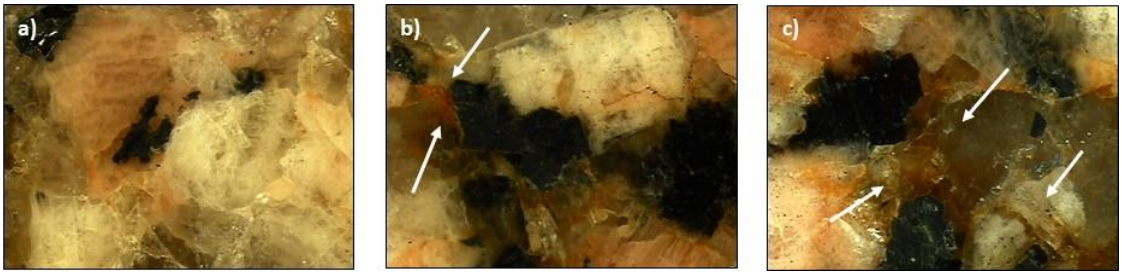


Figura 5.4.4.2.3. – Imagens da superfície do granito RA: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO2 com GPM.

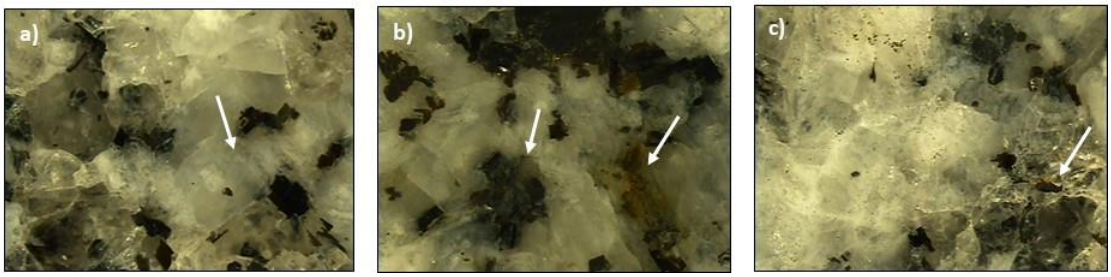


Figura 5.4.4.2.4. – Imagens da superfície do granito CE: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO2 com GPM.

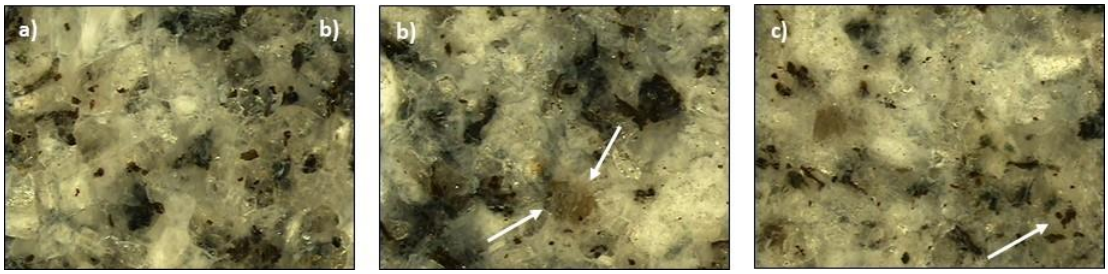


Figura 5.4.4.2.5. – Imagens da superfície do granito SPI: a) numa fase anterior à exposição à atmosfera de SO2, b) numa fase posterior à exposição aos ciclos de SO2 com DPM e c) numa fase posterior aos ciclos de SO2 com GPM.

Quando se comparam as observações das superfícies dos granitos expostas ao SO_2 com DPM com as expostas ao SO_2 com GPM, não se registam diferenças significativas

na tipologia de alteração ocorrida, a esta escala de observação, embora se tenha verificado uma alteração ligeiramente mais extensa na exposição com DPM.

A observação da superfície das amostras por microscopia electrónica de varrimento SEM e o estudo das respectivas imagens captadas (num total de 125 imagens SEI da topografia por emissão de electrões secundários e imagens COMPO de contraste de número atómico por emissão de electrões retrodifundidos) e espectros EDS permitiu identificar em todos os granitos estudados:

- a formação de gesso ($CaSO_4.2H_2O$) com maior predominância em plagioclase, em biotite e em microclina,

- estruturas de dissolução em cristais de feldspato potássico e de plagioclase,

- a dissolução e corrosão que conduziram à abertura de planos de clivagem em biotites e muscovites,

- a caulinização de feldspato potássico, com formação de caulinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (mineral de argila neoformado proveniente da hidrólise de feldspato potássico).

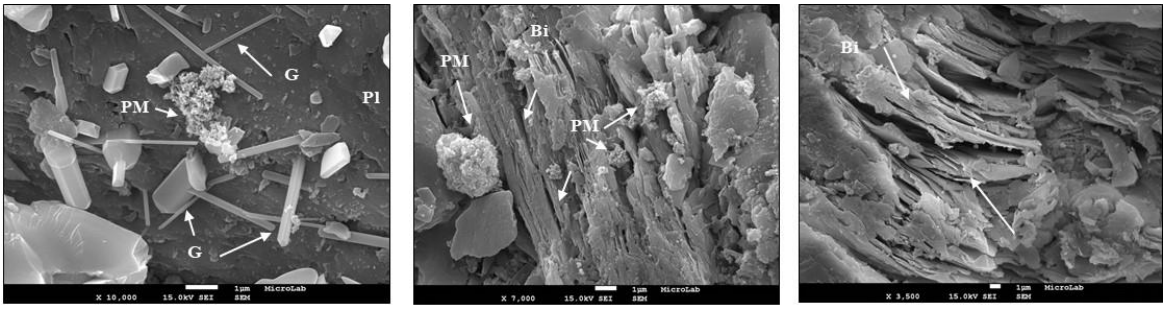
Nas figuras 5.4.4.2.6. a 5.4.2.2.9. apresentam-se algumas imagens seleccionadas, obtidas por SEM por emissão de electrões secundários, que ilustram as alterações que ocorreram nas superfícies das amostras após a exposição à atmosfera de SO_2 com PM.

Estrutura de dissolução em microclina

Cristais lamelares de gesso (G) em plagioclase (Pl)

Aglomerado de cristais lamelares de gesso (G), com hábito pseudo-hexagonal, em plagioclase (Pl)

Figura 5.4.4.2.6. – Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais do granito RA, após exposição a atmosfera de SO_2 com PM.

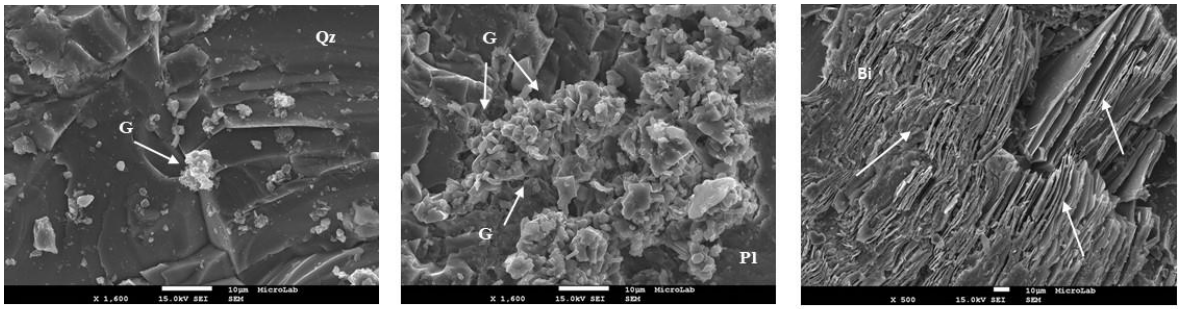


Gesso acicular e prismático (G) e deposição de matéria particulada (PM) em plagioclase (Pl)

Abertura dos planos de clivagem de biotite (Bi) e deposição de matéria particulada (PM)

Abertura dos planos de clivagem em biotite (Bi)

Figura 5.4.4.2.7. – Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais do granito CA, após exposição a atmosfera de SO_2 com PM.

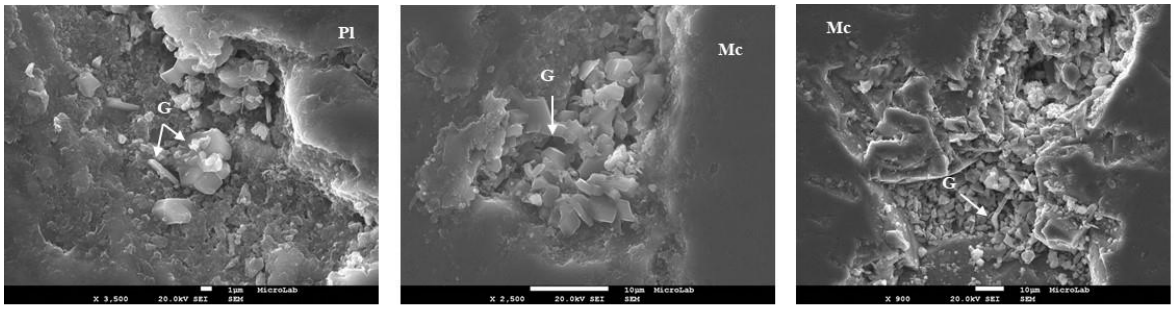


Deposição de gesso (G) em quartzo (Qz)

Aglomerado de gesso prismático (G) em plagioclase (Pl)

Abertura dos planos de clivagem em biotite (Bi)

Figura 5.4.4.2.8. – Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais do granito RE, após exposição a atmosfera de SO2 com PM.



Cristais lamelares de gesso (G), com hábito pseudo-hexagonal e cristais aciculares em plagioclase (Pl) exibindo estruturas de dissolução

Caulinização de feldspato potássico (Mc) e formação de gesso (G)

Caulinização e formação de gesso (G) em feldspato potássico (Mc)

Figura 5.4.4.2.9. – Imagens SEM de alterações ocorridas em minerais dos granito CE e SPI (3ª imagem à direita) após exposição a atmosfera de SO2 com PM.

Verifica-se ainda que as principais alterações detectadas a esta escala de observação, apesar de comuns aos cinco granitos estudados, estão menos presentes no granito SPI e são mais evidentes no granito RE, confirmando o referido no item anterior.

5.4.4.3. Variação de Massa

No quadro 5.4.4.3. apresentam-se os valores médios da massa inicial e final (após a exposição à atmosfera de SO_2 com PM) de cada uma das litologias estudadas, a variação percentual ocorrida, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Os resultados obtidos permitiram constatar que não foram detectadas diferenças significativas na variação de massa dos provetes expostos à acção de SO_2 quando se comparam os provetes onde se aplicou DPM com os provetes onde se aplicou GPM, motivo pelo qual se considerou o valor médio da variação de massa em conjunto, que se apresenta no quadro 5.4.4.3.

Quadro 5.4.4.3. – Valores médios da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a atmosfera de SO_2 com PM, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Massa inicial – M_0 (g)	$\bar{x}$ = 327,98 [6] s = 1,3 CV = 0,4	$\bar{x}$ = 338,75 [6] s = 10,0 CV = 3,0	$\bar{x}$ = 324,47 [6] s = 4,0 CV = 1,2	$\bar{x}$= 311,60 [6] s = 1,7 CV = 0,6	$\bar{x}$ = 360,11 [6] s = 1,9 CV = 0,6
Massa após exposição a de atmosfera de SO_2 com PM– M_n (g)	$\bar{x}$ = 327,12 [6] s = 1,3 CV = 0,4	$\bar{x}$ = 337,53 [6] s = 9,9 CV = 3,0	$\bar{x}$ = 322,91 [6] s = 4,0 CV = 1,2	$\bar{x}$= 310,58 [6] s =1,9 CV = 0,6	$\bar{x}$ = 358,50 [6] s = 1,3 CV = 0,4
Variação - Δm – (%)	- 0,26	- 0,36	- 0,48	- 0,33	- 0,45

Atendendo aos valores constantes no quadro podemos constatar que se verificou uma perda de massa em todas as litologias ensaiadas, perda essa que foi da mesma ordem de grandeza e inferior a 0,5%.

Verifica-se que a variação média de massa ocorrida se situa entre o valor mínimo de 0,9 g, para o granito (RA), e o valor máximo de 1,6 g, para o granito (RE).

Esta perda de massa vem confirmar, à semelhança de estudos desenvolvidos por outros autores, que a matéria particulada que se aplicou na superfície dos provetes de granito actuou como catalisadora da reacção de oxidação do SO_2, promovendo a dissolução, corrosão e caulinização dos feldspatos, enquanto o fenómeno de sulfatação conduziu à formação de gesso, ambos observados nas imagens captadas por SEM (figuras 5.4.4.2.6. e 5.4.4.2.9.).

De igual modo, de acordo com Silva *et al*. (2006), a dissolução ácida da biotite e muscovite que se inicia pela libertação de K intercamadas, seguida pela oxidação octaédrica do Fe, no caso da biotite, e que resulta na abertura dos planos de clivagem conduzindo à perda de material, foi igualmente observada nas imagens captadas por SEM (figuras 5.4.4.2.7. e 5.4.4.2.8.).

Assim, terá ocorrido por um lado a formação de minerais de alteração, e por outro a dissolução e corrosão de minerais presentes inicialmente nos granitos em estudo, com a consequente perda de material por desagregação, perda essa provavelmente facilitada pela metodologia utilizada para a limpeza dos provetes após a exposição à atmosfera de SO_2 com PM (imersão no solvente n-Hexano num banho de ultrassons durante 30 minutos).

5.4.4.4. Absorção de Água

No quadro 5.4.4.4. apresentam-se os valores médios de absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), ou seja, após a atmosfera de SO_2 com PM, de cada uma das litologias estudadas, a variação percentual ocorrida, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Uma análise aos valores presentes no quadro permite-nos constatar que todos os granitos apresentaram um aumento do valor médio de absorção de água à pressão atmosférica normal após a sua exposição à atmosfera de SO_2 com PM.

Este aumento, mais significativo no granito RA quando comparado com as restantes litologias ensaiadas, já se tinha verificado após a sua exposição a 120 ciclos de SO_2, traduzindo a alteração sofrida por acção desta atmosfera agressiva no que respeita também à porosidade acessível à água à pressão atmosférica normal.

Quadro 5.4.4.4. – Valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), após exposição a atmosfera de SO_2 com PM, variação percentual ocorrida (ΔA_b - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Absorção de água inicial – A_{b0} (%)	$\bar{x}$ = 0,14 [7] s = 0,01 CV = 5,4	$\bar{x}$ = 0,26 [7] s = 0,03 CV = 10,3	$\bar{x}$ = 0,33 [7] s = 0,01 CV = 2,5	$\bar{x}$= 0,21 [7] s = 0,01 CV = 4,9	$\bar{x}$ = 0,24 [7] s = 0,01 CV = 4,4
Absorção de água após exposição a atmosfera de SO_2 com PM – A_{bn} (%)	$\bar{x}$ = 0,21 [7] s = 0,04 CV = 21,1	$\bar{x}$ = 0,28 [7] s = 0,02 CV = 8,6	$\bar{x}$ = 0,35 [7] s = 0,01 CV = 2,1	$\bar{x}$= 0,24 [7] s =0,03 CV = 1,6	$\bar{x}$ = 0,27 [7] s = 0,01 CV = 3,3
Variação - ΔA_b – (%)	50	8	6	14	13

Uma análise aos valores presentes no quadro permite-nos constatar que todos os granitos apresentaram um aumento do valor médio de absorção de água à pressão atmosférica normal após a sua exposição à atmosfera de SO_2 com PM.

Este aumento, mais significativo no granito RA quando comparado com as restantes litologias ensaiadas, já se tinha verificado após a sua exposição a 120 ciclos de SO_2, traduzindo a alteração sofrida por acção desta atmosfera agressiva no que respeita também à porosidade acessível à água à pressão atmosférica normal.

Apesar do aumento percentual da absorção de água ter sido significativo, os valores continuam a situar-se dentro dos limites de absorção de água considerados por Assimagra (2015) para um nível de desempenho elevado (0% a 0,4%) para as principais aplicações de produtos em pedra natural, embora o granito RE se apresente próximo do limite superior permitido.

De igual modo, podemos constatar que todos os granitos, apesar de exibirem uma alteração no valor da sua absorção de água devido à exposição à atmosfera agressiva ensaiada, continuam a verificar a condição referida em Pinto *et al*. (2004) que permite a sua indicação para utilização em alvenarias e cantarias, em pavimentos e ainda em placas e ladrilhos modulares para revestimento de paredes interiores e exteriores, uma vez que o valor médio de absorção de água é inferior ou igual a 0,4%.

5.4.4.5. Resistência à Compressão Uniaxial

O quadro 5.4.4.5. apresenta os valores médios da resistência à compressão uniaxial inicial para cada um dos cinco granitos estudados e os valores obtidos após a exposição à atmosfera de SO_2 com PM, a variação percentual entre ambos, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Quadro 5.4.4.5. – Valores médios da resistência à compressão uniaxial inicial (R), após exposição a atmosfera de SO_2 com PM (R_{SPM}), variação percentual (Δ - %) desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Resistência à compressão uniaxial inicial - R (MPa)	$\bar{x}$ = 196 [15] s = 22,8 CV = 12	$\bar{x}$ = 213 [15] s = 27,7 CV = 13	$\bar{x}$ = 225 [15] s = 11,9 CV = 5	$\bar{x}$= 242 [15] s = 16,6 CV = 7	$\bar{x}$ = 233 [15] s = 37,3 CV = 16
Resistência à compressão uniaxial após exposição a atmosfera de SO2 com PM – R_{SPM} (MPa)	$\bar{x}$ = 152 [7] s = 16,7 CV = 11	$\bar{x}$ = 181 [7] s = 35,4 CV = 19	$\bar{x}$ = 175 [7] s = 20,3 CV = 12	$\bar{x}$= 190 [7] s =16,6 CV = 9	$\bar{x}$ = 218 [7] s = 27,5 CV = 13
Variação - Δ – (%)	-22,4	-15,0	-22,2	-21,5	-6,4

Quando se comparam os valores de resistência à compressão uniaxial após o ensaio de SO_2 com os valores iniciais, pode verificar-se que a variação nesta propriedade apresentou um decréscimo de cerca de 20% para todas as litologias à excepção do granito SPI onde esse decréscimo foi menos acentuado (cerca de 6%).

Apesar de se ter observado um decréscimo no valor médio da resistência à compressão uniaxial, os valores médios finais permitem continuar a classificá-los como granitos que apresentam uma resistência elevada a muito elevada a alta (147 MPa – 196 MPa e > 196 MPa) segundo Pinto *et al*. (2006) e com um nível de desempenho elevado (> 100 MPa) no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015).

Verifica-se ainda, que os valores médios da resistência à compressão uniaxial obtidos para as cinco litologias após a exposição à atmosfera de SO_2 com PM é superior a 89

MPa, valor requerido para a utilização de granitos em alvenarias e cantarias ou em pavimentos e em placas e ladrilhos para revestimento de paredes interiores e exteriores, apresentado por Pinto *et al.* (2006).

Analisando globalmente os resultados obtidos, podemos referir que a exposição dos granitos à atmosfera de SO_2 com PM promoveu uma alteração mais acentuada dos mesmos, comparativamente à sua exposição sem a aplicação de matéria particulada, visível a diferentes escalas de observação.

Para além de uma alteração cromática negativa das superfícies expostas, com a formação de auréolas de côr castanho-alaranjada, foi possível observar minerais neoformados (principalmente gesso e caulinite) e processos de corrosão e dissolução de feldspatos e micas com a abertura dos seus planos de clivagem.

Observou-se ainda que a exposição a esta atmosfera interferiu negativamente com propriedades físicas e mecânicas de todos os granitos, assistindo-se a uma perda generalizada de massa, aumento do valor da absorção de água e diminuição da resistência à compressão uniaxial.

O aumento da absorção de água e a diminuição da resistência à compressão uniaxial foram mais pronunciados no granito RA, o que era espectável uma vez que petrograficamente é um granito de grão grosseiro e porfiróide, apresentando, mesmo no estado são inicial, valores mais baixos destas duas propriedades quando comparado com os restantes granitos.

Apesar de se ter verificado um decréscimo nas propriedades referidas, os resultados obtidos permitem continuar a considerar todos os granitos como aptos para as principais aplicações de produtos em pedra natural após a exposição à atmosfera sulfatada com matéria particulada.

5.4.5. Resistência à Cristalização de Sais - Nevoeiro Salino

5.4.5.1. Inspecção Visual

A observação visual das superfícies das duas séries de provetes submetidos a envelhecimento acelerado por exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino foi efectuada a cada 15 ciclos de exposição, recorrendo à captação e registo fotográfico sistemático dos mesmos pontos das superfícies dos provetes, de modo a averiguar e documentar eventuais alterações que pudessem ter ocorrido na superfície das amostras.

Para cada série foram captadas e interpretadas cerca de 800 imagens das superfícies dos provetes durante os 150 ciclos de exposição a nevoeiro salino, totalizando 1600 imagens captadas e interpretadas no final da observação das duas séries de provetes submetidos à acção de atmosfera de nevoeiro salino.

Nas figuras 5.4.5.2.1. a 5.4.5.2.5. apresentam-se algumas dessas imagens que foram seleccionadas e que ilustram as alterações que ocorreram nas superfícies das amostras.

Figura 5.4.5.2.1. – Imagens da superfície do granito RA: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino.

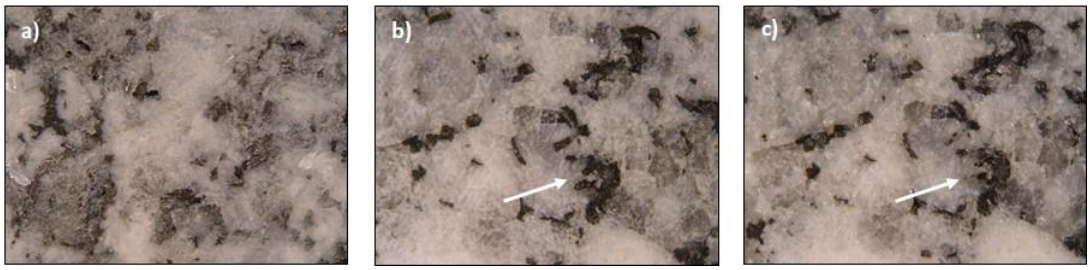


Figura 5.4.5.2.2. – Imagens da superfície do granito CA: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino.

Figura 5.4.5.2.3. – Imagens da superfície do granito RE: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino.

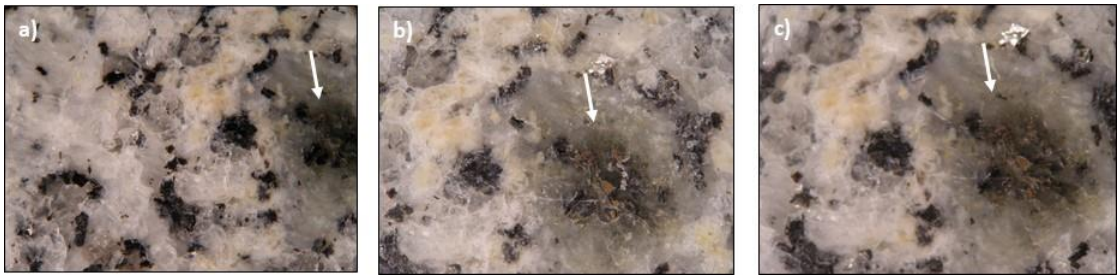


Figura 5.4.5.2.4. – Imagens da superfície do granito CE: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino.

Figura 5.4.5.2.5. – Imagens da superfície do granito SPI: a) numa fase anterior à exposição aos ciclos de nevoeiro salino, b) numa fase posterior à exposição a 75 ciclos de nevoeiro salino e c) numa fase posterior a 150 ciclos de nevoeiro salino.

Por comparação com as imagens das superfícies dos provetes em fases anteriores à exposição aos ciclos de nevoeiro salino foi possível constatar nas duas séries:

- que a deposição de sal na superfície dos provetes ocorreu preferencialmente ao longo das microfissuras existentes nos feldspatos, segundo os planos de clivagem das biotites e segundo os contornos dos grãos minerais,

- que à medida que o ensaio prosseguia, com exposição a novos ciclos de nevoeiro salino, se observava o aumento da microfissuração e da abertura dos planos de clivagem levando à perda dos minerais,

- sinais evidentes de corrosão e alteração na superfície dos provetes, comuns às cinco tipologias ensaiadas, manifestados por perda de brilho, amarelecimento de minerais de claros e oxidação de ferromagnesianos com a formação de auréolas acastanhadas e castanho-alaranjadas,

- que os granitos de coloração rosa (RA e RE) apresentaram uma diminuição da sua coloração, correspondente a uma alteração do feldspato potássico, provavelmente devida à perda e lexiviação do K,

- que o granito CE foi o que apresentou a alteração cromática mais severa, comparativamente aos restantes granitos, motivada pela extensão da alteração dos grãos de biotite, sendo igualmente perceptível uma perda significativa de grãos minerais de quartzo e biotite.

Verifica-se que as principais alterações detectadas a esta escala de observação apesar de comuns aos cinco granitos estudados, são menos visíveis no granito SPI.

Foi ainda possível observar-se uma diferença na forma de deposição do NaCl nas superfícies dos granitos estudados. Os granitos de coloração rosa RA e RE apresentaram eflorescências de NaCl depositadas nas superfícies expostas, mais visíveis no granito RE, com a formação de cristais perfeitos deste sal, enquanto nos granitos de coloração cinzenta não foi observada a mesma situação.

5.4.5.2. Variação de Massa

No quadro 5.4.5.2. apresentam-se os valores médios inicial e final (após a exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino) das duas séries de provetes ensaiados de cada uma das litologias estudadas, a variação percentual ocorrida, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Atendendo aos valores constantes no quadro podemos constatar que se verificou uma perda de massa em todas as litologias ensaiadas.

Quadro 5.4.5.2. – Valores médios da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Massa inicial – M_0 (g)	$\bar{x}$ = 328,02 [14] s = 1,7 CV = 0,5	$\bar{x}$ = 341,22 [14] s = 13,0 CV = 3,8	$\bar{x}$ = 323,72 [14] s = 3,5 CV = 1,1	$\bar{x}$= 310,79 [14] s = 2,8 CV = 0,9	$\bar{x}$ = 353,57 [14] s = 8,2 CV = 2,3
Massa após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino– M_n (g)	$\bar{x}$ = 327,40 [14 s = 1,7 CV = 0,5	$\bar{x}$ = 340,46 [14] s = 12,8 CV = 3,8	$\bar{x}$ = 323,23 [14] s = 3,5 CV = 1,1	$\bar{x}$= 310,32 [14] s =2,8 CV = 0,9	$\bar{x}$ = 353,05 [14] s = 8,1 CV = 2,3
Variação - Δm – (%)	- 0,19	- 0,22	- 0,15	- 0,15	- 0,15

A perda de massa média registada em todos os granitos foi da mesma ordem de grandeza, situando-se entre o valor mínimo de 0,5 g, para os granitos RE, CE e SPI e o valor máximo de 0,8 g, para o granito (CA).

Verifica-se ainda que os valores médios de perda de massa registados são inferiores aos valores médios de perda de massa verificados após a exposição dos granitos à atmosfera de SO_2 (quadros 5.4.3.2. e 5.4.4.3.).

5.4.5.3. Porosidade Aberta

No quadro 5.4.5.3. apresentam-se os resultados obtidos para esta característica, em termos dos valores médios das duas séries de provetes, inicial e final (após a exposição ao nevoeiro salino) de cada uma das litologias estudadas, os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação, assim como o número de provetes ensaiados.

Analisando os valores obtidos podemos constatar que os valores médios iniciais de porosidade aberta são menores em todos os granitos, à excepção do granito SPI (ao qual corresponde uma diminuição de porosidade aberta da ordem dos 7%).

Verifica-se que esse aumento de porosidade aberta é superior nos granitos de coloração rosada (RA e RE) quando comparada com os restantes litótipos.

Quadro 5.4.5.3. – Valores médios de porosidade aberta inicial (p_0), e final (p_n), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (Δm - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Porosidade aberta inicial – p_0 (%)	$\bar{x}$ = 0,42 [12] s = 0,06 CV = 14,3	$\bar{x}$ = 0,80 [12] s = 0,11 CV = 13,7	$\bar{x}$ = 0,44 [12] s = 0,06 CV = 13,6	$\bar{x}$= 0,52 [12] s = 0,07 CV = 13,5	$\bar{x}$ = 0,89 [12] s = 0,04 CV = 4,5
Porosidade aberta após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino – p_n (%)	$\bar{x}$ = 0,60 [14] s = 0,1 CV = 16,7	$\bar{x}$ = 0,92 [14] s = 0,1 CV = 15,2	$\bar{x}$ = 0,64 [14] s = 0,1 CV = 17,2	$\bar{x}$= 0,70 [14] s =0,04 CV = 5,7	$\bar{x}$ = 0,83 [14] s = 0,08 CV = 9,6
Variação - Δm – (%)	43	15	45	35	-7

Os valores de porosidade aberta apresentados pelos cinco granitos após a exposição à atmosfera de nevoeiro salino, apesar de ter aumentado, continua a permitir classificá-los como apresentando valores de porosidade baixa (0,5% a 1%) segundo Pinto *et al*. (2006).

De referir ainda que, de acordo com o guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), os valores apresentados após a exposição à atmosfera agressiva continuam a enquadrar-se nos indicados para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas) para um nível de desempenho elevado (0% a 1,1%).

5.4.5.4. Absorção de Água

No quadro 5.4.5.4. apresentam-se os valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), ou seja, após a exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino (valores médios das duas séries de provetes ensaiadas) de cada uma das litologias estudadas, a variação percentual ocorrida, os valores do desvio padrão, do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Uma análise aos valores presentes no quadro permite-nos constatar que todos os granitos apresentaram um aumento do valor médio de absorção de água à pressão atmosférica normal após a sua exposição à atmosfera de nevoeiro salino.

Quadro 5.4.5.4. – Valores médios da absorção de água inicial (A_{b0}) e final (A_{bn}), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (ΔA_b - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Absorção de água inicial – A_{b0} (%)	$\bar{x}$ = 0,14 [19] s = 0,02 CV = 14	$\bar{x}$ = 0,27 [19] s = 0,04 CV = 15	$\bar{x}$ = 0,32 [19] s = 0,04 CV = 12	$\bar{x}$= 0,20 [19] s = 0,03 CV = 15	$\bar{x}$ = 0,24 [19] s = 0,03 CV = 12
Absorção de água após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino– A_{bn} (%)	$\bar{x}$ = 0,23 [14] s = 0,01 CV = 4,3	$\bar{x}$ = 0,35 [14] s = 0,05 CV = 14,3	$\bar{x}$ = 0,41 [14] s = 0,03 CV = 7,3	$\bar{x}$= 0,28 [14] s =0,05 CV = 17,9	$\bar{x}$ = 0,32 [14] s = 0,05 CV = 15,6
Variação - ΔA_b – (%)	64	30	28	40	33

Este aumento, mais significativo no granito RA quando comparado com as restantes litologias ensaiadas, já se tinha verificado após exposição à atmosfera de SO_2, traduzindo que a alteração sofrida por acção destas atmosferas agressivas no que respeita também à absorção de água à pressão atmosférica normal, é mais acentuada nesta litologia.

Também se pode verificar que a exposição à atmosfera salina foi mais eficaz em promover o aumento da absorção de água à pressão atmosférica normal do que a atmosfera sulfatada, uma vez que os valores de acréscimo foram mais elevados em todas as litologias.

Apesar do aumento percentual da absorção de água ter sido significativo, os valores continuam a situar-se dentro dos limites de absorção de água considerados por Assimagra (2015) para um nível de desempenho elevado (0% a 0,4%) para as principais aplicações de produtos em pedra natural, embora o granito RE se apresente próximo do limite superior permitido.

De igual modo, podemos constatar que todos os granitos, apesar de mostrarem uma alteração devido à exposição à atmosfera salina, continuam a verificar a condição referida em Pinto *et al*. (2004) que permite a sua indicação para utilização em alvenarias e cantarias, em pavimentos e ainda em placas e ladrilhos modulares para revestimento de

paredes interiores e exteriores, uma vez que o valor médio de valor médio de absorção de água é inferior ou igual a 0,4%.

5.4.5.5. Massa Volúmica

Os valores médios obtidos para a massa volúmica inicial (ρ_b) e após a exposição dos provetes a 150 ciclos de nevoeiro salino (ρ_{bn}) – valores médios das duas séries de provetes – são apresentados no quadro 5.4.5.5. Neste mesmo quadro apresentam-se igualmente os valores do desvio padrão, os valores do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Quadro 5.4.5.5. – Valores médios da massa volúmica inicial (ρ_b) e final (ρ_{bn}), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida ($\Delta\rho_b$ - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Massa volúmica inicial – ρ_b (kg.m^{-3})	$\bar{x}$ = 2659 [12] s = 41,4 CV = 2	$\bar{x}$ = 2789 [12] s = 149,0 CV = 5	$\bar{x}$ = 2703 [12] s = 106,7 CV = 4	$\bar{x}$= 2680 [12] s = 82,7 CV = 3	$\bar{x}$ = 2680 [12] s = 109,1 CV = 4
Massa volúmica após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino – ρ_{bn} (kg.m^{-3})	$\bar{x}$ = 2623 [14] s = 29,7 CV = 1,1	$\bar{x}$ = 2599 [14] s = 43,6 CV = 1,7	$\bar{x}$ = 2611 [14] s = 50,1 CV = 1,9	$\bar{x}$= 2637 [14] s =27,4 CV = 1,0	$\bar{x}$ = 2660 [14] s = 95,5 CV = 3,6
Variação – $\Delta\rho_b$ – (%)	-1,3	-6,8	-3,4	-1,6	-0,8

Para as cinco litologias ensaiadas, verifica-se um decréscimo nos valores médios das massas volúmicas, embora menos acentuado no granito SPI.

Apesar deste decréscimo, os valores obtidos após a exposição à atmosfera salina continuam a corresponder a valores usuais para granitos no estado são, sendo valores de massa volúmica aparente que se classificam, segundo Pinto *et al*. (2006), como média a alta (2600 kg.m^{-3} – 2800 kg.m^{-3}).

Os dados obtidos permitem enquadrar os granitos expostos aos ciclos de nevoeiro salino como apresentando valores compatíveis com um nível de desempenho elevado (> 2300 kg.m^{-3}) no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação

de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015), para as principais aplicações de produtos em pedra natural (rochas ígneas portuguesas).

Verifica-se ainda, que os valores médios das massas volúmicas para as cinco litologias continuam a preencher o requisito referente à utilização de granitos para alvenarias e cantarias, assim como a utilização em pavimentos e em placas e ladrilhos para revestimento de paredes interiores e exteriores, apresentado por Pinto *et al.* (2006) e que deve ser superior a 2560 $kg.m^{-3}$.

5.4.5.6. Resistência à Compressão Uniaxial

No quadro 5.4.5.6. apresentam-se os valores médios obtidos para a resistência à compressão uniaxial inicial (R) e após a exposição dos provetes a 150 ciclos de nevoeiro salino (R_n) – valores médios das duas séries de provetes. Neste mesmo quadro apresentam-se ainda os valores do desvio padrão, os valores do coeficiente de variação e o número de provetes ensaiados.

Analisando os dados obtidos verifica-se que os valores médios da resistência à compressão uniaxial sofreram um decréscimo, em todos os granitos estudados, após a exposição aos ciclos de nevoeiro salino, decréscimo esse menos acentuado no granito SPI (cerca de 4%), à semelhança do que já se tinha verificado para esta mesma propriedade após a exposição à atmosfera sulfatada.

Contudo, os valores de resistência à compressão uniaxial final permitem continuar a considerá-los como apresentando um valor de resistência elevada a muito elevada a alta (147 MPa – 196 MPa e > 196 MPa) segundo Pinto *et al*. (2006) e com um nível de desempenho elevado (> 100 MPa) no guia de boas práticas de selecção, aplicação, manutenção e reabilitação de produtos de pedra natural, publicado pela Assimagra (2015).

Verifica-se ainda, que os valores médios da resistência à compressão uniaxial obtidos para as cinco litologias após a exposição à atmosfera salina é superior a 89 MPa, valor requerido para a utilização de granitos em alvenarias e cantarias ou em pavimentos e em placas e ladrilhos para revestimento de paredes interiores e exteriores, apresentado por Pinto *et al.* (2006).

Analisando globalmente os resultados obtidos, podemos referir que a exposição dos granitos à atmosfera de nevoeiro salino promoveu uma alteração não apenas no que

se refere à sua vertente ornamental, como também nas propriedades físicas e mecânicas analisadas.

Quadro 5.4.5.6. – Valores médios da resistência à compressão uniaxial inicial (R) e final (R_n), após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino, variação percentual ocorrida (ΔR - %), desvio padrão amostral (s), coeficiente de variação (CV - %) e número de provetes ensaiados [x].

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Resistência à compressão uniaxial inicial – R (MPa)	$\bar{x}$ = 196 [15] s = 22,8 CV = 12	$\bar{x}$ = 213 [15] s = 27,7 CV = 13	$\bar{x}$ = 225 [15] s = 11,9 CV = 5	$\bar{x}$= 242 [15] s = 16,6 CV = 7	$\bar{x}$ = 233 [15] s = 37,3 CV = 16
Resistência à compressão uniaxial após exposição a 150 ciclos de nevoeiro salino – R_n (MPa)	$\bar{x}$ = 160 [14] s = 41,6 CV = 26,0	$\bar{x}$ = 200 [14] s = 28,8 CV = 14,4	$\bar{x}$ = 173 [14] s = 27,6 CV = 15,9	$\bar{x}$= 202 [14] s =34,7 CV = 17,2	$\bar{x}$ = 224 [14] s = 24,7 CV = 11,0
Variação – ΔR – (%)	-18,4	-6,1	-23,1	-16,5	-3,9

Para além de uma alteração cromática negativa das superfícies expostas, comum a todos os granitos e traduzida por perda de brilho, amarelecimento de minerais claros, perda de coloração nos granitos rosa (RA e RE), formação de auréolas acastanhadas e castanho-alaranjadas, foi possível observar-se, também ligado aos processos de corrosão e alteração, o aumento da microfissuração e a abertura dos planos de clivagem, levando à perda de grãos minerais. Estas alterações de carácter mineralógico mostraram-se mais severas no granito CE e menos visíveis no granito SPI.

Observou-se ainda que a exposição a esta atmosfera interferiu negativamente com propriedades físicas e mecânicas de todos os granitos, assistindo-se a uma perda generalizada de massa, aumento da porosidade aberta (mais acentuada nos granitos rosa RA e RE) excepto para o granito SPI, aumento do valor da absorção de água (mais acentuado no granito RA), decréscimo da massa volúmica e diminuição da resistência à compressão uniaxial (menor no granito SPI).

O granito SPI, de granulometria fina, foi o que se apresentou mais consistente após a exposição à atmosfera de nevoeiro salino, exibindo uma menor alteração global nas propriedades analisadas após a exposição à atmosfera de nevoeiro salino.

Por oposição, o granito RA continuou a mostrar ser aquele que, na generalidade, mais se alterou do ponto de vista das propriedades físicas e mecânicas.

Apesar de se ter verificado um decréscimo nas propriedades referidas, os resultados obtidos permitem continuar a considerar todos os granitos como aptos para as principais aplicações de produtos em pedra natural após a exposição à atmosfera de nevoeiro salino.

5.4.6. Resistência à Acção de Soluções Ácidas [HCl, HNO_3 e H_2SO_4]

5.4.6.1. Inspecção Visual

A observação visual das superfícies dos provetes submetidos ao ensaio de resistência à acção de soluções acidificadas foi efectuada após cada ciclo de ataque ácido (compreendendo cada ciclo 15 dias de imersão em cada uma das soluções acidificadas), de modo a averiguar e documentar, por comparação com o provete de controlo, eventuais alterações que pudessem ter ocorrido na superfície das amostras, captando-se e registando-se imagens das mesmas.

Verificou-se que as alterações sofridas, à escala de observação efectuada, não foram muito significativas. Contudo, à medida que a exposição aos ciclos de ataque prosseguia, a superfície de todos os granitos apresentaram alterações um pouco mais generalizadas, designadamente:

1- sinais de corrosão em minerais ferromagnesianos, levando à perda generalizada de brilho,
2- descoloração, com ligeiro amarelecimento de minerais de côr clara, mais significativa após o quinto ciclo de ataque (provavelmente devido à alteração de sulfuretos de Fe, que ocorrem como minerais acessórios),
3- ligeira perda de côr nos granitos rosa RA e RE, devido à alteração de minerais de feldspato potássico,
4- microfissuração, mais evidente em minerais ferromagnesianos,
5- abertura dos planos de clivagem em biotites com a subsequente perda de material,

6- formação de produtos de alteração, principalmente óxidos de Fe,
7- abertura dos planos basais de clivagem de biotites e/ou muscovites,
8- formação de produtos de alteração em biotites e/ou muscovites (óxidos de Fe e cloritização).

Na figura 5.4.6.1. apresentam-se algumas imagens seleccionadas que ilustram as alterações acima descritas e que ocorreram nas superfícies das amostras.

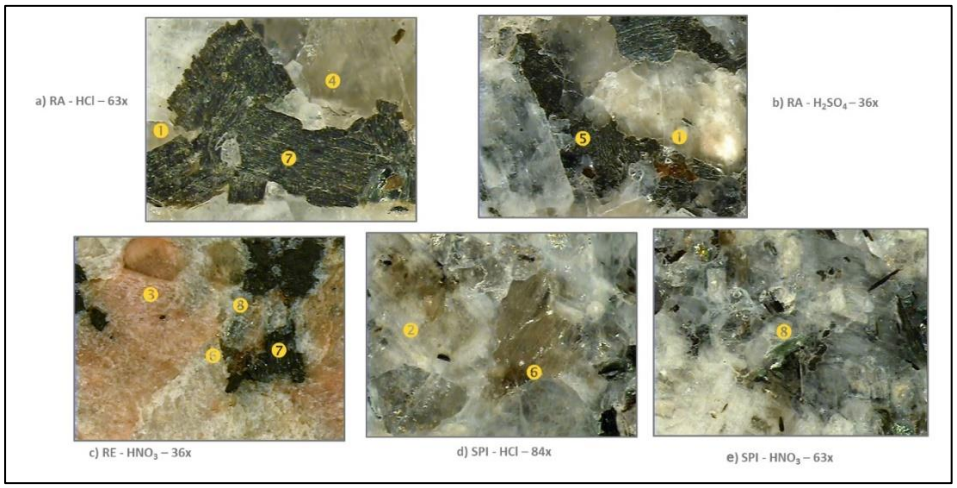


Figura 5.4.6.1. – Imagens das alterações ocorridas nas superfícies dos granitos, após exposição às soluções acidificadas de HCl, H_2SO_4 e HNO_3.

5.4.6.2. Perda de Massa

No quadro 5.4.6.2. apresentam-se os valores da massa inicial e final (após a exposição aos seis ciclos de ataque ácido) de cada uma das litologias estudadas e a variação ocorrida.

Atendendo aos valores constantes no quadro, podemos considerar que ocorreu uma perda de massa para todas as litologias ensaiadas, tendo essa perda sido maior para o ataque com HCl, seguindo-se o H_2SO_4 e o HNO_3.

Quando se analisam os dados relativamente ao comportamento de cada um dos granitos face ao ataque das três soluções, verifica-se que o granito RA é aquele que apresenta pior desempenho, exibindo valores de perda de massa relativamente à massa inicial, entre o valor mínimo de 0,32 g (para o HNO_3) e o valor máximo de 0,43 g (para o HCl e para o H_2SO_4).

Quadro 5.4.6.2. – Valores da massa inicial (M_0) e final (M_n), após exposição a seis ciclos de ataque com soluções acidificadas e variação ocorrida (Δm - g).

Característica/Litologia	RA	CA	RE	CE	SPI
Massa inicial – M_0 (g)	104,15	96,50	93,43	92,03	81,99
Massa após ataque com HCl – M_n (g)	103,72	96,11	93,15	91,65	81,55
Variação HCl- Δm – (%)	-0,43	-0,39	-0,28	-0,38	-0,44
Massa inicial – M_0 (g)	109,96	92,67	92,63	88,77	83,63
Massa após ataque com H_2SO_4 – M_n (g)	109,53	92,31	92,36	88,41	83,24
Variação H_2SO_4 - Δm – (%)	-0,43	-0,36	-0,27	-0,36	-0,39
Massa inicial – M_0 (g)	112,82	91,56	92,23	87,49	82,50
Massa após ataque com HNO_3 – M_n (g)	112,50	91,28	92,04	87,23	82,20
Variação HNO_3 - Δm – (%)	-0,32	-0,28	-0,19	-0,26	-0,30

O granito RE é o que apresenta menores valores de perda de massa relativamente à massa inicial, variando entre o valor mínimo de 0,19 g (para o HNO_3) e o valor máximo de 0,28 g (para o HCl).

Verifica-se que os valores de perda de massa observados, situados entre o valor mínimo de 0,2 g e o valor máximo de 0,4 g, são da mesma ordem de grandeza dos referidos por Franzoni e Sassoni (2011) relativamente a estudos de simulação sobre o efeito de chuva ácida em rochas carbonatadas.

Os valores da variação de perda de massa acumulada, no decurso das pesagens intermédias efectuadas a cada ciclo de ataque ácido, encontram-se representados graficamente nas figuras 5.4.6.2 a 5.4.6.4, respectivamente para a solução acidificada de HCl, H_2SO_4 e HNO_3.

Da análise das figuras podemos constatar que para todas as litologias estudadas e para todas as soluções acidificadas, a perda de massa ocorrida se verificou maioritariamente numa fase inicial (logo após os primeiros dois ciclos de imersão) tendo contudo prosseguido nos ciclos subsequentes.

Verifica-se ainda que a perda de massa acumulada inicial foi mais acentuada no ataque com a solução acidificada de HCl (Fig. 5.4.6.2.). No que respeita a esta solução acidificada, os granitos com pior desempenho foram o RA e o SPI, que apresentaram valores de perda de massa acumulados de 0,43 g e 0,44 g, respectivamente.

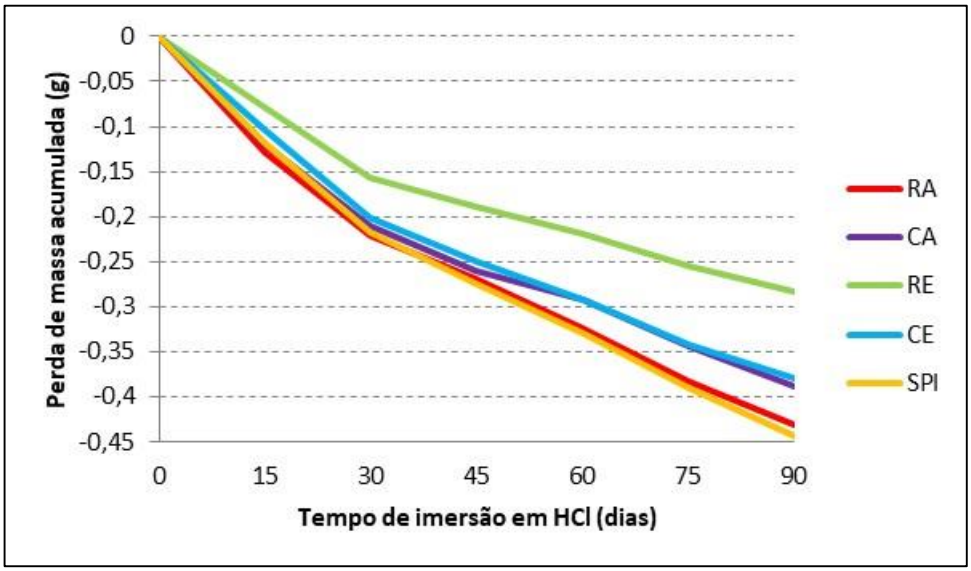


Figura 5.4.6.2. – Variação de massa acumulada (g) *versus* tempo de imersão em solução acidificada de HCl (dias).

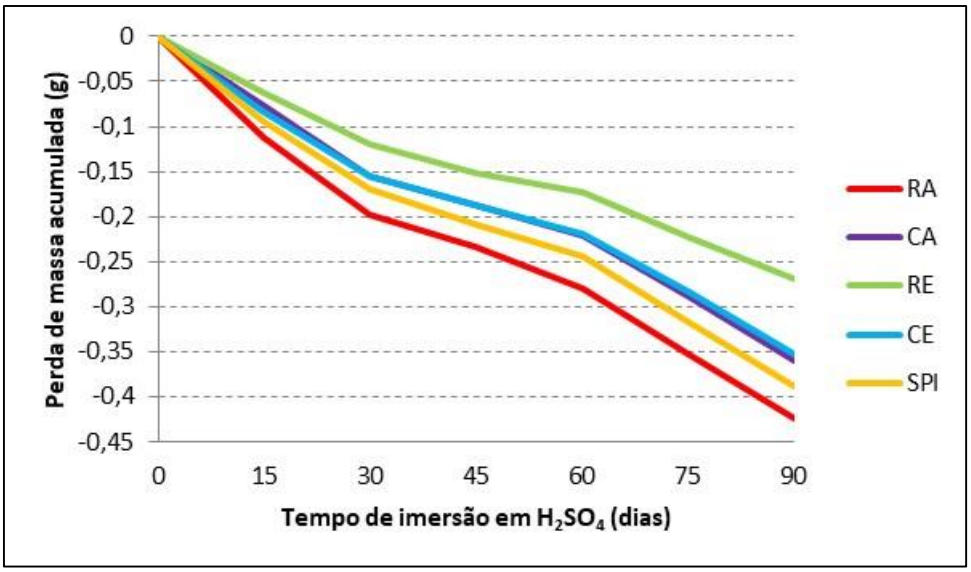


Figura 5.4.6.3. – Variação de massa acumulada (g) versus tempo de imersão em solução acidificada de H_2SO_4 (dias).

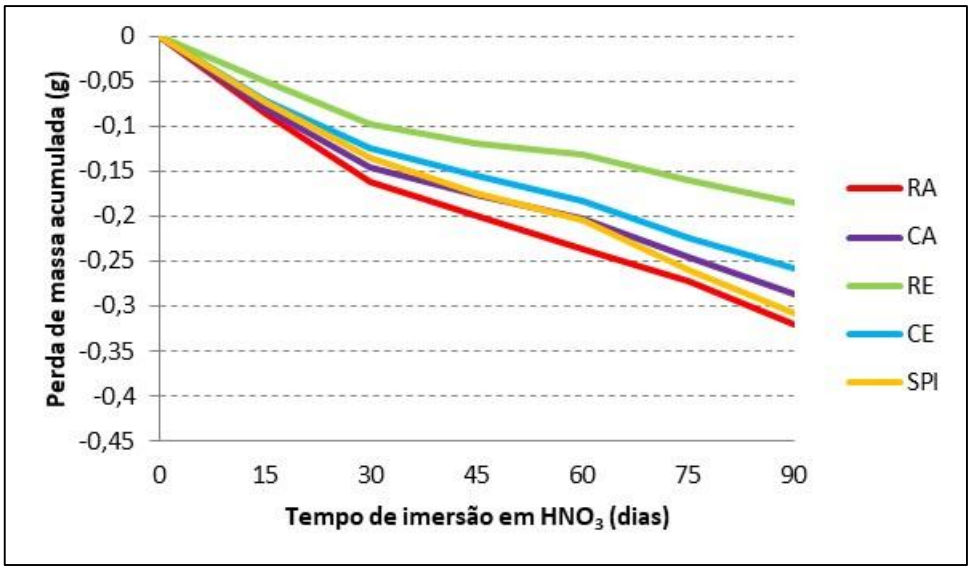


Figura 5.4.6.4. – Variação de massa acumulada (g) versus tempo de imersão em solução acidificada de HNO_3 (dias).

No que respeita aos granitos de coloração rosada (RA e RE) a perda de massa acumulada referente ao ataque com as soluções acidificadas de HCl e H_2SO_4 foi muito semelhante, com uma diferença de apenas 0,01% entre as duas soluções.

No que se refere ao ataque com a solução acidificada de HNO_3 (Fig. 5.4.6.4.) verifica-se de novo que os granitos SPI e RA apresentaram o pior desempenho, com perdas de massa acumulada de 0,31 g e 0,32 g, respectivamente

Apesar de se ter verificado a perda de massa em todos os granitos expostos à acção das soluções acidificadas, podemos verificar que existem algumas dissemelhanças de comportamento, de acordo com a respectiva composição mineralógica, a razão de quartzo/feldspato, a dimensão do grão, a porosidade e o tipo de solução acidificada.

Assim, para os granitos rosa RA e RE, podemos constatar que as soluções de HCl e H_2SO_4 causaram praticamente o mesmo decaimento, o que nos permite dizer, numa primeira abordagem, que em granitos com maior percentagem de feldspato potássico e com uma proporção modal de plagioclase em relação ao feldspato potássico baixa, o ataque com estas duas soluções acidificadas produz efeitos semelhantes no que respeita à perda de massa.

Esta constatação, segundo Borges e Oliveira (2014), pode estar relacionada com a hidrólise do feldspato potássico em soluções com baixo pH, conduzindo à sua caulinização de acordo com as expressões:

$3KAlSi_3O_8$ (feldspato potássico) + $2H^+$ (aq) + $10H_2O$ (l) → $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ (s) + $6Si(OH)_4$ (aq) + $2K^+$ (aq)

$2KAl_3Si_3O_8(OH)_2$ (s) + $2H^+$ (aq) + $10H_2O$ (l) → $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (caulinite) + $2K^+$ (aq) + $4Si(OH)_4$ (aq)

É também reconhecida a afinidade do H_2SO_4 para libertar o Ca presente em outros minerais, designadamente em plagioclases (o granito RA apresenta 30% de plagioclase, enquanto o granito RE apresenta apenas 25%).

Para estes granitos (RA e RE) com teores elevados de feldspato potássico na sua composição mineralógica, verifica-se que o granito porfiróide de grão grosseiro RA (que apresenta fenocristais de feldspato potássico e o menor teor em quartzo de todos os granitos estudados – apenas 20%) foi aquele que apresentou o pior desempenho, o que está de acordo com a observação efectuada por vários autores, como por exemplo Tuğrul e Zarif (1998) que referem que o tamanho do grão é o primeiro factor de resistência nas rochas graníticas e que a abundância de minerais facilmente cliváveis (como os feldspatos) causa uma redução na sua resistência.

Por outro lado, se tivermos em consideração a razão quartzo/feldspatos, pode verificar-se que os granitos rosados têm o valor mais baixo dos cinco granitos estudados, respectivamente 0,28 para o granito RA e 0,50 para o granito RE.

No que respeita aos granitos de coloração cinzenta, CA, CE e SPI, com menores teores de feldspato potássico do que os granitos rosa, o tamanho do grão não parece ser um factor determinante no que respeita ao seu comportamento face ao ataque ácido pois não se observou qualquer relação entre a perda de massa e a granulometria apresentada por estas três litologias.

Nestes granitos, com valores mais elevados do teor em quartzo (33% no SPI a 35% nos granitos CA e CE) e com uma porosidade aberta mais elevada, parece ser esta última (que apresenta valores na ordem dos 0,8 – 0,9) a desempenhar o papel mais relevante.

Assim, considerando os granitos cinzentos, o pior desempenho do granito SPI face às diferentes soluções acidificadas pode ser atribuído, numa primeira aproximação, ao facto de possuir a menor granulometria de todos os granitos estudados (o que permite uma maior superfície de contacto com as soluções acidificadas) e o valor mais elevado de porosidade acessível à água, que traduzirá uma rede de poros interligados mais favorável para a percolação das soluções acidificadas.

Para além destas características particulares ligadas à sua granulometria e porosidade, o granito SPI já apresentava também alguma alteração inicial, patente na presença de minerais de alteração, designadamente clorite (alteração de biotite) e sericite (alteração de muscovite) na sua composição mineralógica.

Quando se considera a acção de um agente de degradação (como por exemplo a acção de cada uma das soluções acidificadas utilizadas) num determinado período temporal no decurso do qual se dispõe de dados obtidos em períodos de tempo intervalares, é possível analisar o modo como essa deterioração evoluiu ao longo do tempo através do ajustamento aos dados de curvas de degradação.

Segundo Gaspar e Brito (2005) as curvas de degradação podem representar diferentes padrões de evolução e diferentes ritmos de degradação: linear, côncavo, convexo, em "S" e discreto.

Aplicando os métodos estatísticos de análise de regressão aos resultados obtidos, referentes à variação de massa acumulada para cada granito e para cada uma das três soluções acidificadas, foi possível verificar que os mesmos apresentam curvas de degradação com um desenvolvimento característico em "S" – apresentam-se a título de exemplo nas figuras 5.4.6.5 a 5.4.6.7. as curvas de degradação obtidas para o granito RA (litologia que manifestou o pior desempenho para as três soluções acidificadas).

Este tipo de desenvolvimento, segundo os autores supracitados, corresponde a fenómenos que se manifestam muito precocemente, que aparentemente estabilizam, mas que na prática permanecem activos ou criam condições para a ocorrência de uma deterioração mais profunda e de rápido desenvolvimento num ponto futuro da vida útil do elemento, apresentando tipicamente três fases distintas de acordo com a acção do agente de degradação ao longo do tempo: iniciação (patologias precoces), maturação e fase terminal.

Para todos os granitos estudados e para todas as soluções acidificadas foi possível constatar que a tipologia de curva de degradação é idêntica, em forma de "S" e com valores do coeficiente de determinação muito elevado, traduzindo um ajuste muito significativo a este modelo.

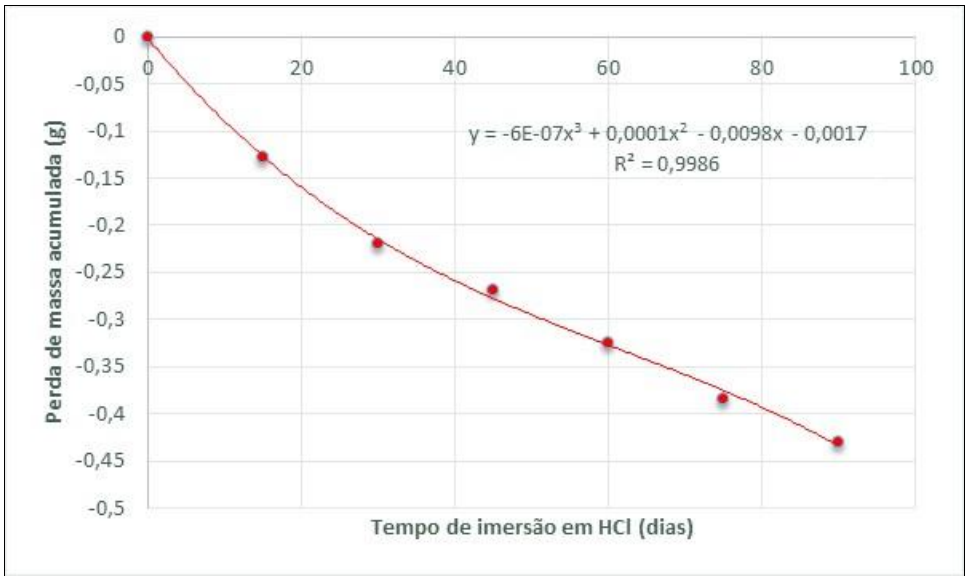


Figura 5.4.6.5. – Curva de degradação para o granito RA exposto à solução acidificada de HCl (90 dias).

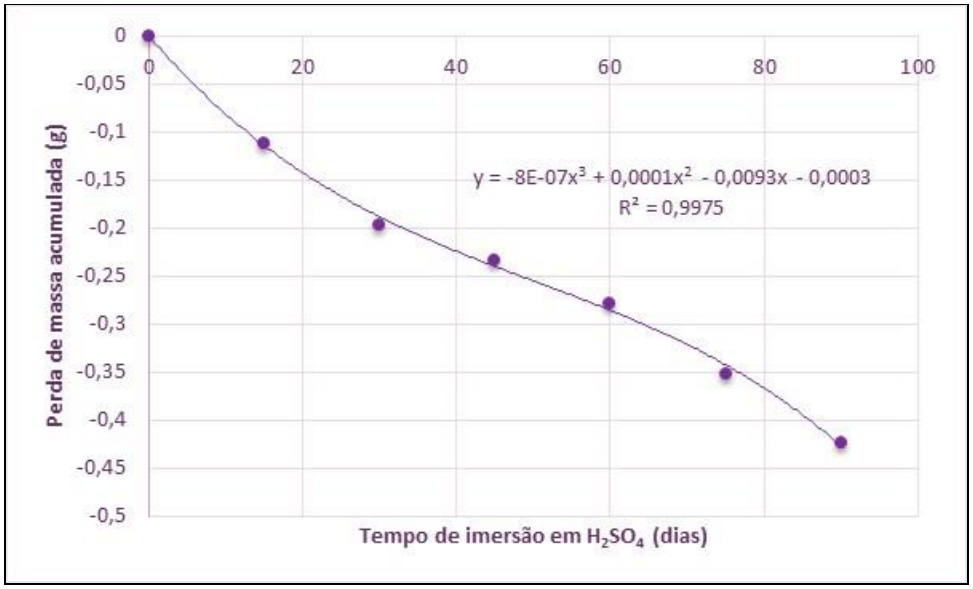


Figura 5.4.6.6. – Curva de degradação para o granito RA exposto à solução acidificada de H_2SO_4 (90 dias).

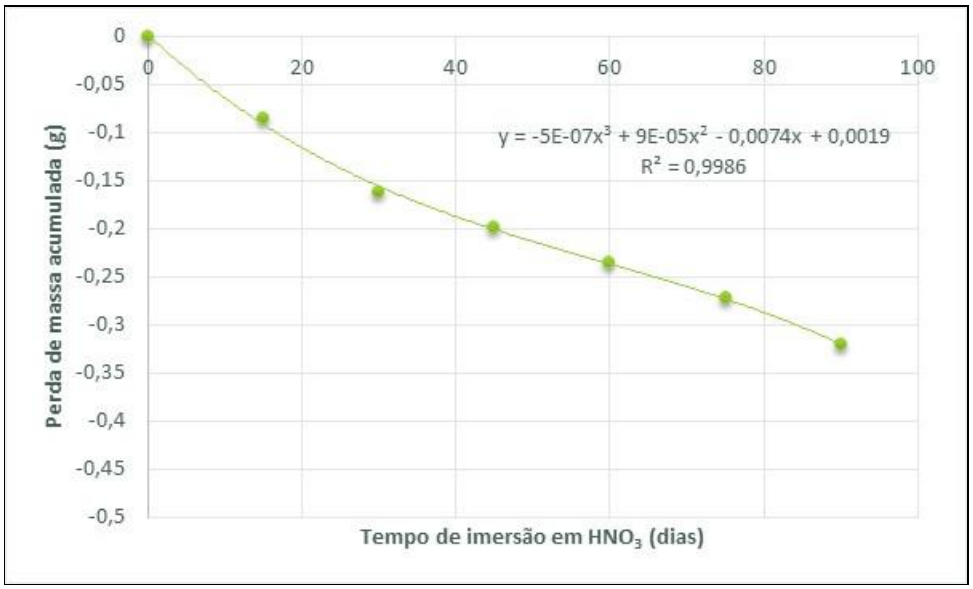


Figura 5.4.6.7. – Curva de degradação para o granito RA exposto à solução acidificada de HNO_3 (90 dias).

Capítulo 6 Considerações finais

Os estudos levados a efeito neste trabalho conduziram à formulação das conclusões que se expõem de seguida.

Em termos gerais todos os granitos estudados se apresentaram resistentes às atmosferas agressivas testadas, no que respeita ao cumprimento dos normativos em vigor para aplicação como material de construção.

Contudo, podemos verificar que as atmosferas agressivas testadas promoveram uma degradação das propriedades físicas, mecânicas e/ou ornamentais, mais ou menos extensa em função de cada tipologia de granito estudado e de cada atmosfera, embora a extensão dessa degradação, em termos de exigências normativas comportamentais, tenha ficado muito aquém dos limites máximos permitidos, pelo que o seu desempenho enquanto material de construção não se encontra comprometido.

Tendo em consideração os resultados globais obtidos, apresentados no quadro 6.1., verifica-se que o modelo conceptual inicialmente perspectivado se aplica à generalidade dos resultados, sendo próximo daquele verificado por outros autores que foram sendo citados ao longo do texto.

Ou seja, numa fase prévia à execução dos ensaios laboratoriais de exposição às atmosferas agressivas, era esperado que os granitos de grão mais grosseiro e porfiróide (e com teores mais elevados de feldspatos) apresentassem um pior desempenho e que os granitos de grão mais fino apresentassem, por oposição, o melhor desempenho, sendo este o modelo comportamental generalizado de degradação, frequentemente encontrado na literatura, principalmente quando o que está em causa são propriedades mecânicas relacionadas com a resistência, onde o factor granulometria é a variável mais influente no processo.

Contudo, foi possível identificar, para além deste modelo generalizado de degradação, outras “respostas” que apresentam particularidades muito bem definidas em função do tipo de atmosfera agressiva, complementando de modo mais refinado o modelo geral.

Relembrando os granitos que foram estudados, podemos considerar os mesmos agrupados em róseos RA e RE e cinzentos CA, CE e SPI, de grão grosseiro porfiróide RA e grosseiro a médio RE, a grão médio ligeiramente porfiróide CA, grão médio a fino CE e grão fino SPI.

Porque se trata de granitos (*s.l.*), era igualmente esperado *à priori* encontrar uma maior complexidade na resposta que os mesmos apresentariam às diferentes atmosferas agressivas simuladas, uma vez que são rochas ígneas que, para além de serem poliminerálicas, têm idades na ordem dos 300 m.a., géneses e passado geológico distintos e mais complexos do que o das rochas calcárias (que são mineralogicamente mais simples e de génese sedimentar, ou seja, que tiveram a sua génese em condições mais próximas, a nível do ambiente de pressão e temperatura, das condições ambientais onde se encontram).

Quadro 6.1. – Quadro resumo onde se apresentam os principais resultados obtidos, após a exposição dos granitos às atmosferas agressivas simuladas.

Atmosfera Simulada	Variação Propr. Observada	RA	CA	RE	CE	SPI
Gelo-degelo	Resistência à flexão sob carga centrada (%)	- 11,7	- 5,5	- 15,8	0,6	- 2,9
	Módulo de elasticidade dinâmico(%)	- 5,2	- 1,5	- 1,0	- 3,6	- 5,0
	Padrão ornamental	sem alteração	sem alteração	sem alteração	sem alteração	sem alteração
Atmosfera de SO_2	Absorção de água P.At.N.(%)	71	19	18	33	25
	Padrão ornamental	Oxidação de ferromagnesianos (Oxfm)	Oxidação de ferromagnesianos. (Oxfm)	Oxfm. Ligeira microfissuração.	Oxidação de ferromagnesianos. (Oxfm)	Oxidação de ferromagnesianos. (Oxfm)
	Variação de massa (%)	0,14	0,27	0,34	0,21	0,26

Quadro 6.1. (cont.) – Quadro resumo onde se apresentam os principais resultados obtidos, após a exposição dos granitos às atmosferas agressivas simuladas.

Atmosfera Simulada	Variação Propr. Observada	RA	CA	RE	CE	SPI
Atmosfera de SO_2 com PM	Absorção de água P.At.N.(%)	50	8	6	14	13
	Resistência à compressão uniaxial (%)	- 22,4	- 15,0	- 22,2	- 21,5	- 6,4
	Padrão ornamental	Oxfm. Generalizada. Microfissuração.	Oxfm. Corrosão de biotites e/ou muscovites e cloritização.	Oxfm. Generalizada. Alterações mais presentes.	Oxfm. Corrosão de biotites e/ou muscovites e cloritização.	Oxfm. Alterações menos presentes.
	Imagens SEM	Formação de gesso. Estruturas de dissolução. Abertura planos de clivagem em biotites e/ou muscovites. Caulinização.	Formação de gesso. Estruturas de dissolução. Abertura planos de clivagem em biotites e/ou muscovites. Caulinização.	Formação de gesso. Estruturas de dissolução. Abertura planos de clivagem em biotites e/ou muscovites. Caulinização Alterações mais presentes.	Formação de gesso. Estruturas de dissolução. Abertura planos de clivagem em biotites e/ou muscovites. Caulinização.	Formação de gesso. Estruturas de dissolução. Abertura planos de clivagem em biotites e/ou muscovites. Caulinização. Alterações menos presentes
	Variação de massa (%)	- 0,26	- 0,36	- 0,48	- 0,33	- 0,45

Quadro 6.1. (cont.) – Quadro resumo onde se apresentam os principais resultados obtidos, após a exposição dos granitos às atmosferas agressivas simuladas.

Atmosfera Simulada	Variação Propr. Observada	RA	CA	RE	CE	SPI
Nevoeiro Salino	Absorção de água P.At.N.(%)	64	30	28	40	33
	Porosidade Aberta (%)	43	15	45	35	- 7
	Massa Volúmica (%)	- 1,3	- 6,8	- 3,4	- 1,6	- 0,8
	Resistência à compressão uniaxial (%)	- 18,4	- 6,1	- 23,1	- 16,5	- 3,9
	Padrão ornamental	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem. Perda de brilho. Perda coloração rosa.	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem. Perda de brilho.	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem. Perda de brilho. Perda coloração rosa.	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem. Perda de brilho.	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem. Perda de brilho. Alterações menos presentes.
	Variação de massa (%)	- 0,19	- 0,22	- 0,15	- 0,15	- 0,15
Atmosfera Simulada	Variação Propr. Observada	RA	CA	RE	CE	SPI
Soluções Acidificadas	Padrão ornamental	Oxfm. Microfissuração. Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem Perda de brilho	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem Perda de brilho	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem Perda de brilho	Oxfm. Microfissuração Corrosão de biotites e/ou muscovites e abertura planos de clivagem

		Perda de brilho Perda coloração rosa		Perda coloração rosa		Perda de brilho Alterações menos presentes
	Variação de massa (%)	- 0,19	- 0,22	- 0,15	- 0,15	- 0,15

De facto, o comportamento que se observou foi algo mais complexo e diferenciado, em função não apenas da presença ou ausência de fenocristais (designadamente de feldspato potássico) e da granulometria média da matriz em cada uma das litologias estudadas, mas também dependente de outros factores, designadamente de carácter mineralógico (teor em feldspato, em plagioclase e em quartzo, razão feldspato potássico/plagioclase, razão quartzo/feldspato), da maior ou menor dimensão e da percentagem dos grãos de feldspato presentes na matriz, da porosidade (tipologia e rede) e do grau de meteorização inicial apresentado (foram identificados minerais de alteração nos granitos RE e SPI numa fase inicial).

Os granitos rosa (RA e RE) tendo sido aqueles que apresentaram valores iniciais mais baixos de porosidade aberta, ou seja, valores baixos de porosidade acessível à água, serão também aqueles em que a porosidade deverá corresponder preferencialmente a uma porosidade do tipo fissura, ou formada por poros onde deverá prevalecer a forma alongada conduzindo a uma menor conectividade entre os mesmos.

Por outro lado, nos granitos de coloração cinzenta os valores mais elevados de porosidade aberta traduzirão uma porosidade distinta, correspondendo a uma rede de poros mais regular e homogénea, com uma conectividade tanto maior quanto mais elevado fôr o valor desta característica (porosidade aberta).

Para as propriedades mecânicas, em que a resistência era o principal factor a avaliar, verifica-se, sem excepção, que as mesmas são influenciadas maioritariamente:

- pela percentagem volumétrica de feldspato potássico presente no granito, existindo uma relação negativa entre esta e a resistência mecânica (compressão uniaxial, flexão sob carga centrada, fixação mecânica, resistência ao choque e energia de ruptura),

- pela maior dimensão dos fenocristais que estejam presentes na matriz, sendo a resistência tanto menor quanto maior fôr essa dimensão,

- pela combinação de teores elevados de feldspato potássico com a presença de fenocristais de maior dimensão, resultando em valores ainda menores de resistência,

- pelo teor mais elevado em quartzo presente no granito, sendo este um factor favorável a uma maior resistência.

Estes factores foram novamente observados na resposta apresentada pelas litologias estudadas após a exposição aos ciclos de gelo-degelo (avaliação da resistência à flexão sob carga centrada), à atmosfera de nevoeiro salino (avaliação da resistência à compressão uniaxial) e à atmosfera de SO_2 com PM (avaliação da resistência ao nevoeiro salino).

Tal como observado por Tuğrul e Zarif (1998) os grãos grosseiros e os fenocristais de feldspato potássico contribuíram para a redução da resistência mecânica através de dois processos:

1 – por um lado os limites de grãos de maiores dimensões facilitam a propagação da fissuração e,

2 – por outro lado os planos de clivagem, bem definidos e típicos dos feldspatos potássicos, actuam como planos de fraqueza acrescida, facilitando a fissuração transgranular (observada no granito RA).

Assim, e no que respeita à exposição aos ciclos de gelo-degelo, foi possível constatar que apesar desta exposição não ter afectado significativamente a estabilidade mecânica (uma vez que o decréscimo da resistência à flexão foi inferior a 20% e ainda porque se registou um valor de decréscimo inferior a 5% no módulo de elasticidade dinâmico), os granitos RA e RE apresentaram o pior desempenho, precisamente pelo facto de possuírem o teor mais elevado em feldspato potássico, grão grosseiro e porfiróide (RA) ou grosseiro a médio (RE).

Muito provavelmente terá ocorrido a indução de microfissuração nos feldspatos devido à presença inicial de fissuras que terão actuado como fluxos que no decurso do processo de congelação terão promovido o aumento da microfissuração intracristalina.

De igual modo, é do conhecimento geral que os cristais de gelo se desenvolvem em primeiro lugar nos poros de maior dimensão ou fissuras, sendo que a água contida nos poros de pequena dimensão alimenta os primeiros. Apenas quando todos os grandes espaços estiverem preenchidos é que se desenvolve pressão para que os cristais de gelo se formem nos poros de menor dimensão.

A exposição à atmosfera salina permitiu observar o mesmo processo de decaimento de resistência, mais notório nos granitos rosa (RA e RE), tendo sido avaliada em termos de resistência mecânica através do ensaio de resistência à compressão uniaxial.

No ensaio de resistência à compressão uniaxial (i.e., sem confinamento e em que a força exercida é distribuída de modo homogéneo por toda a área da superfície de contacto do provete), o processo de desenvolvimento das tensões internas é distinto do que preside

ao ensaio de resistência à flexão sob carga centrada (em que a força que actua no provete é mais dirigida segundo um plano).

No ensaio de resistência à compressão uniaxial, a interação das fissuras e o mecanismo de coalescência é mais complexo do que o da resistência à flexão sob carga centrada, onde apenas é requerido um número mais reduzido de fissuras críticas para induzir a ruptura.

No ensaio de compressão uniaxial constatou-se que para além dos outros dois factores citados anteriormente, existiu pelo menos mais um factor que terá influenciado o decréscimo do valor de resistência, mais acentuado nos granitos rosa, e que é o baixo teor em quartzo presente nos mesmos. Verifica-se efectivamente que os granitos rosa são aqueles que apresentam um teor mais reduzido em quartzo quando comparados com as restantes litologias (RA – 20% e RE – 30%).

Finalmente quando se analisam os resultados obtidos para a resistência à compressão uniaxial após a exposição à atmosfera de SO_2 com PM, os mesmos confirmam a tendência anteriormente descrita.

No que concerne a outras propriedades físicas, como a porosidade aberta e a absorção de água, a exposição às atmosferas agressivas teve um maior impacto nos granitos rosa RA e RE.

Assim, verificou-se que o aumento de absorção de água foi significativamente mais elevado no granito RA, que apresentou um aumento de 64% após exposição à atmosfera de nevoeiro salino, 50% após a exposição à atmosfera de SO_2 e 71% após a exposição à atmosfera de SO_2 com matéria particulada.

No que respeita à porosidade aberta, são novamente os granitos de coloração rosa (RA e RE) que apresentam o maior aumento quando expostos à atmosfera de nevoeiro salino (43% para o granito RA e 45% para o granito RE), traduzindo um nível de degradação mais elevado.

A variação de massa observada nos ensaios de atmosfera salina, sulfatada e ácida apresentou-se segundo modelos distintos e mais complexos de interpretar.

No ataque por nevoeiro salino verificou-se uma perda de massa contínua ao longo dos 150 ciclos realizados em todas as litologias, sendo que nos granitos CA e RA (que apresentam respectivamente grão médio com ligeiro porfiroidismo e grão grosseiro porfiróide) essa perda foi ligeiramente mais acentuada, enquanto para os restantes granitos (RE, CE e SPI) a perda de massa foi equivalente.

Esta perda de massa ligeiramente superior nos granitos com presença de grãos de dimensão superior à dimensão média da matriz (RA e CA) encontra uma correspondência na observação visual efectuada aos provetes, onde é notória a deposição de sal na superfície dos mesmos preferencialmente ao longo das microfissuras presentes nos fenocristais.

Assim, o dano provocado pela atmosfera salina nos granitos estudados, de natureza essencialmente física, pode dever-se, para além da ausência ou presença e respectiva abundância de fenocristais na matriz, a outras características petrográficas, que não apenas a granulometria média da matriz, como por exemplo a existência de fissuração segundo planos preferenciais e/ou a forma dos poros e a distribuição da dimensão dos mesmos, uma vez que estes influenciarão o transporte da solução salina e as pressões desenvolvidas no interior dos provetes durante o processo de cristalização.

Quando se considera a exposição à atmosfera de SO_2 podemos verificar que para todos os granitos estudados se encontra uma resposta semelhante no que respeita ao ganho de massa ao longo dos 120 ciclos de ataque.

Neste tipo de ataque e no final de 120 ciclos de exposição, o processo de perda de material foi inferior ao ganho de massa desenvolvido, relacionado com a formação de novos minerais, designadamente sulfatos, à semelhança dos resultados obtidos por Kovács (2009).

Conforme refere Shiavon (2000), na meteorização de uma rocha granítica o SO_2 desempenha um papel duplo, promovendo a precipitação de sulfatos e a caulinização de feldspatos que enfraquece a rocha.

Os valores mais elevados de ganho de massa observados para o granito RE traduz essa realidade, uma vez que esta tipologia já apresentava inicialmente uma ligeira caulinização dos feldspatos potássicos. Por outro lado este granito, à semelhança do granito RA, possui um teor mais elevado de feldspato potássico, embora este último tenha apresentado o menor ganho de massa.

O facto do granito RA (que possui um teor mais elevado de feldspato potássico) ter apresentado o menor ganho de massa pode ser devido ao facto da sua granulometria ser grosseira e porfiróide, desempenhando a maior superfície específica dos fenocristais de feldspato um papel negativo do ponto de vista das reacções químicas de precipitação de sulfatos.

Este duplo papel do SO_2 na meteorização das rochas graníticas referido em autores como Shiavon (2000 e 2007) e Kovács (2009) entre outros, foi observado com maior evidência na exposição dos granitos à atmosfera de SO_2 com matéria particulada.

Nesta atmosfera agressiva, a matéria particulada desempenhou claramente um papel catalisador, promovendo um maior desenvolvimento dos mecanismos de perda de material do que a ocorrida na atmosfera simplesmente sulfatada.

Isto porque se registou um decréscimo de massa acentuado em todas as litologias, decréscimo esse acompanhado de uma maior alteração dos minerais constituintes dos granitos estudados, visível quer nas imagens obtidas utilizando a máquina de visão digital Mitutoyo, quer nas imagens obtidas por SEM.

Verificou-se assim que as alterações ocorridas e que levaram à perda de material, designadamente os fenómenos de dissolução de feldspatos potássicos e de plagioclases e a dissolução e corrosão com a abertura dos planos de clivagem de biotites e muscovites (mais pronunciados no granito RE e menos evidentes no granito SPI), foram superiores aquelas que promoveram a formação de minerais de alteração, designadamente a formação de gesso.

No que respeita à exposição dos granitos às soluções acidificadas, apesar de se ter verificado uma perda de massa em todas as litologias face a todas as soluções acidificadas, os granitos de coloração rosa (RA e RE) apresentaram diferentes repostas relativamente aos granitos de coloração cinzenta (CA, CE e SPI).

Foi igualmente verificado que a perda de massa e a alteração das superfícies expostas ao ataque acidificado foi globalmente mais significativa, em todas as litologias, para o ataque com HCl, seguindo-se o H_2SO_4 e o HNO_3.

Contudo, para os granitos rosa RA e RE, as soluções de HCl e H_2SO_4 causaram praticamente o mesmo decaimento, o que nos permite dizer, numa primeira abordagem, que em granitos com maior percentagem de feldspato potássico e com uma proporção modal de plagioclase em relação ao feldspato potássico baixa, o ataque com estas duas soluções acidificadas produz efeitos semelhantes no que respeita à perda de massa.

Esta observação pode estar relacionada com a hidrólise do feldspato potássico, conduzindo à formação de caulinite (mineral de argila que enfraquece a *microfabric* granítica por dilatação osmótica) e ainda com a afinidade do H_2SO_4 para libertar o Ca presente em plagioclases.

Para estes granitos (RA e RE) com teores elevados de feldspato potássico na sua composição mineralógica, o granito porfiróide de grão grosseiro RA (que apresenta

fenocristais de feldspato potássico e o menor teor em quartzo de todos os granitos estudados – apenas 20%) foi aquele que apresentou o pior desempenho.

Por outro lado, se tivermos em consideração a razão quartzo/feldspatos, pode verificar-se que os granitos rosados têm o valor mais baixo dos cinco granitos estudados, respectivamente 0,28 para o granito RA e 0,50 para o granito RE.

Conjugando estes factores, o teor em quartzo (mineral mais resistente) parece ter um papel mais significativo no que respeita à resistência ao ataque químico pelas soluções acidificadas, sendo o granito rosa com menor teor em quartzo e com elevado teor em feldspato potássico e plagioclase o que apresentou o pior desempenho.

No que respeita aos granitos de coloração cinzenta, CA, CE e SPI, com menores teores de feldspato potássico, com valores mais elevados do teor em quartzo (33% no SPI a 35% nos granitos CA e CE) e com uma porosidade aberta mais elevada, parece ser esta última (que apresenta valores na ordem dos 0,8 – 0,9) a desempenhar o papel mais relevante no que respeita à acção das soluções acidificadas nestas litologias.

Assim, o pior desempenho apresentado pelo granito SPI pode ser atribuído, numa primeira aproximação, ao facto de possuir a menor granulometria de todos os granitos estudados (o que permite uma maior superfície de contacto com as soluções acidificadas) e o valor mais elevado de porosidade acessível à água, que traduz uma porosidade conectada, uma rede de poros interligados mais favorável para a percolação das soluções acidificadas.

Para além destas características particulares ligadas à sua granulometria e porosidade, o granito SPI apresentava igualmente ligeira alteração inicial, patente na presença de minerais de alteração, designadamente clorite (alteração de biotite) e sericite (alteração de muscovite) na sua composição mineralógica.

Considera-se que os objectivos inicialmente delineados com a realização deste trabalho de investigação foram cumpridos, uma vez que foi efectuada a análise à manutenção ou alteração e respectiva extensão do padrão ornamental, características microestruturais, físico-mecânicas e de durabilidade dos granitos após a sua exposição às atmosferas agressivas, mediante a realização de ensaios de envelhecimento acelerado em atmosferas controladas. Foi igualmente avaliada a implicação tecnológica das alterações apresentadas pelos mesmos na sua utilização como material de construção, avaliando-se a sua conformidade com os normativos europeus em vigor.

Por último refere-se, entre outras, algumas linhas de desenvolvimento da investigação agora efectuada e que permitirão obter repostas que completarão as agora

obtidas para uma compreensão mais detalhada do complexo mecanismo e modelo de degradação dos granitos frente às atmosferas agressivas estudadas.

Será de grande importância efectuar-se estudos da estrutura porosa dos granitos que permitam ter acesso ao conhecimento detalhado da rede de poros interligados e à determinação da área específica, utilizando-se para o efeito o método de porosimetria de mercúrio (avaliação dos macroporos ou eventualmente da estrutura mesoporosa) e o método de adsorção de azoto, afim de se estimar a área específica – área BET, para obtenção de estimativas do volume de microporos (ø < 2 nm) e do volume total de poros (micro e macroporos), assim como a curva de distribuição de mesoporos em função do raio.

No que se refere ao ensaio de gelo-degelo, considera-se que o mesmo deverá ser efectuado para um número de ciclos superior, de modo a que se aproxime mais da realidade que prevalece nos países onde este processo de degradação é relevante, uma vez que estão mais sujeitos às acções do gelo e que por esse motivo possuem normas nacionais mais exigentes do que a que foi utilizada neste estudo.

Seria igualmente de grande interesse efectuar-se a avaliação do ataque conjunto de resistência ao gelo-degelo e de nevoeiro salino, uma vez que os dois processos actuam em conjunto nos países onde se utiliza sal para minorar os processos de formação de gelo.

Uma linha de investigação a ser explorada seria certamente a de ataques conjuntos, uma vez que na realidade é o que sucede, pois o ambiente exterior é caracterizado por uma interacção de vários factores.

No que respeita ao ataque com soluções acidificadas, a análise ao lixiviado seria outro aspecto que permitiria complementar os resultados obtidos, permitindo aferir a mobilidade dos iões que ocorreu aquando das reacções químicas que se desenvolveram.

Investigar a resposta dos granitos a um ataque alcalino será igualmente interessante, uma vez que uma grande parte dos produtos de limpeza utilizados em aplicações de interior têm na sua composição bases.

Por último, a realização e monitorização da exposição dos granitos estudados em ambiente real (ensaios *in situ*) embora seja de realização temporal significativamente superior, por certo seria de grande valor para a confirmação e/ou ajustamento de modelos de degradação da vida útil destes materiais.

Bibliografia

ANON (1983) - "*The Selection of Natural Building Stone"*. Digest 260. British Research Establishment. Her Majesty's Stationary Office, England.

ASHURST, J.; ASHURST, N. (1988) – "*Practical Building Conservation".* Vol. 1, *Stone Masonry*. English Heritage Technical Handbook. New York: Halsted Press.

ASHURST, J.; DIMES, F.G. (1998) – "*Conservation of Building and Decorative Stone"*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology. Oxford and Woburn, MA: Butterworth-Heinemann.

ASSIMAGRA (2015) – *Guia de Boas Práticas de Selecção, Aplicação, Manutenção e Reabilitação de Produtos de Pedra Natural.* Assimagra. Recursos Minerais. Lisboa.

BARROS, L.A. (1995) – *Notas de Mineralogia e Petrografia Portuguesas. VIII – O Granito de Niza e uma Ocorrência de Alanite* – Bol. Mus. Lab. Min. Geo. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa, 7ª série, 23; pp. 95 – 98.

BEGONHA, A. (1997) - *Meteorização do Granito e Deterioração da Pedra em Monumentos da Cidade do Porto*. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho. 394p.

BORGES, M.I. (1994) - *Caracterização Geológica e Geotécnica dos Granitos de Alpalhão (Maciço Granítico de Aldeia da Mata-Nisa-Castelo de Vide)*. Tese Mestrado (MSc). Universidade Nova de Lisboa. 274p.

BORGES, M.I.; SIMÃO, J.; FREIRE, A.C. (2008) – *Implicação das Características Petrográficas, Físicas e Mecânicas na Utilização de Granitos como Rocha Industrial e Ornamental – Os casos dos Granitos SPI, Amarelo de Gáfete e Branco Caravela*. XI Congresso Nacional de Geotecnia. Coimbra; vol.I, pp. 221 – 228. ISBN 978 – 989 – 95740 – 2 – 1.

BORGES, M.I.; SIMÃO, J.; SILVA, Z. (2011) - *"Artificial Weathering of Portuguese Granites Exposed to Salt Atmosphere: Variations of Physico-Mechanical Properties".* Proceedings of the Conference on Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures (SWBSS 2011). Limassol, Cyprus; pp. 241 - 248.

BORGES, M.I.; SIMÃO, J.; CARVALHO, C.; PIRES, V. (2012) – *Influência da Resistência ao Gelo de Rochas Silicatadas Portuguesas na Utilização como Elemento Construtivo Exterior.* 4º Congreso de Patología y Reabilitacíon de Edifícios (PATORREB 2012). Santiago de Compostela, Spain.

BORGES, M.I.; OLIVEIRA, A. (†) (2014) – *"Artificial Weathering of Portuguese Granites Exposed to Acidic Solutions"*. 14th Canadian Conference on Building Science and Technology. Conference Proceedings; pp. 307 – 315.Toronto, Canada.

BOURGÉS, A. (2006) – *"Hollistic Correlation of Physical and Mechanical Properties of Selected Natural Stones for Assesing Durability and Weathering in the Natural Environment"*. PhD Thesis. Geowissenschaften der Ludwigs – Maximilians – Universität. München. 201p.

BRAAMS, J.; WARSCHEID, TH. (2000) – *"Biodeterioration of Stone: a Review"*. International Biodeterioration and Degradation, 46; pp. 343 - 368.

CARVALHO, J. (2007) – *Rochas Ornamentais, Pedras Naturais ou Pedras Dimensionais ?*. – Boletim de Minas, 42 (2); pp. 157 - 159.

CARVALHOSA, A.; GONÇALVES, F. (1981) – *Carta Geológica de Portugal na Escala 1: 50000. Notícia explicativa da folha 28 – C (Gavião)*- Serv. Geol. Portugal, Lisboa.

CAMUFFO, D.; DEL MONTE, M.; VITTORI, C. (1982) – *"Wetting, Deterioration and Visual Features of Stone Surfaces in an Urban Area".* Atmospheric Environment, vol.16; pp. 2253 - 2259.

CEN TC 246 (1995) – pr EN BBB:1995 – *"Methods of Test for Natural Stone. Part XI: Accelerated Decay Test by Temperature, Humidity and Sulphur Dioxidium"*. CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2000) – EN 12407:2000 – *"Natural Stone Test Methods – Petrographic Examination"*. CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2002) – EN 13919:2002 – *"Natural Stone Test Methods – Determination of Resistance to Ageing by SO_2 Action in the Presence of Humidity"*. CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2003) – EN 14147:2003 – *"Natural Stone Test Methods – Determination of Resistance to Ageing by Salt Mist"*. CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2006) – EN 14581:2004 – *"Natural Stone Test Methods – Determination of Linear Thermal Expansion Coefficient"*. CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2008) – EN 12059:2008 + A1 (2011) – *"Natural Stone Test Methods – Dimensional Stone Works – Requirements"*. CEN. Brussels.

CEN TC 178 (2012a) – EN 134*1:2012 – "Slabs of Natural Stone for External Paving – Requirements and Test Methods".* CEN. Brussels.

CEN TC 178 (2012b) – EN 134*2:2012 – "Setts of Natural Stone for External Paving – Requirements and Test Methods".* CEN. Brussels.

CEN TC 178 (2012c) – EN 134*3:2012 – "Kerbs of Natural Stone for External Paving – Requirements and Test Methods".* CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2015a) – EN 1469:2015 – *"Natural Stone Test Methods – Slabs for Cladding – Requirements"*. CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2015b) – EN 12057:2015 – *"Natural Stone Test Methods – Modular Tiles – Requirements"*. CEN. Brussels.

CEN TC 246 (2015c) – EN 12058:2015 – *"Natural Stone Test Methods – Slabs for Floors and Stairs - Requirements"*. CEN. Brussels.

CHAPPEL, B.W.; WHITE, A.J.R. (1974) – *"Two Contrasting Granite Types"*. Pacific Geology, 8; pp. 173 - 174.

CHAPPEL, B.W.; WHITE, A.J.R. (2001) – *"Two Contrasting Granite Types: 25 Years Later"*. Australian Journal of Earth Sciences, 48; pp. 489 - 499.

CHAROLA, A.E. (2000) – *"Salts in the Deterioration of porous Materials: An Orview"*. Journal of the American Institute for Conservation, 39 (3); pp. 327 - 343.

CHAROLA, A.E.; WARE, R. (2002) – *"Acid Deposition an the Deterioration of Stone: A Brief Review of a Broad Topic".* Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Ed. S. Siegesmund, T. Weiss, Vollbrecht, A. Geological Society of London, Special Publications (205); pp. 393 – 406. London.

CT 118 – CEVALOR (2005a) – NP EN 13755:2005 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação da Absorção de Água à Pressão Atmosférica*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 – CEVALOR (2005b) – NP EN 14158:2005 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação da Energia de Ruptura*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 – CEVALOR (2006a) – NP EN 13364:2006 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação da Carga de Ruptura ao Nível do Orifício de Ancoragem*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 – CEVALOR (2006b) – NP EN 12371:2006 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação da Resistência ao Gelo*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 - CEVALOR (2006c) – NP EN 14146:2006 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação do Módulo de Elasticidade Dinâmico (através da medição da frequência de ressonância fundamental)*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 – CEVALOR (2007) – NP EN 14157:2007 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação da Resistência ao Desgaste*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 – CEVALOR (2008a) – NP EN 1926:2008 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação da Resistência à compressão uniaxial*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 – CEVALOR (2008b) – NP EN 1936:2008 - *Métodos de Ensaio para Pedra Natural - Determinação das Massas Volúmicas Real e Aparente e das Porosidades Total e Aberta*. IPQ. Caparica. Portugal.

CT 118 – CEVALOR (2008c) - NP EN 12372:2008 – *Métodos de Ensaio para Pedra Natural. Determinação da Resistência à Flexão sob Carga Centrada*. IPQ. Caparica. Portugal.

DALY, A.; ZANNETTI, P. (2007) – *"An Introduction to Air Pollution – Definitions, Classifications and History"*. Chapt. 1; pp. 1 - 14. Ambient air Pollution. Arab School for Science and Technology.

DGEG (2017) – "*Statistical Information. Mining Industry – Portugal*". Nº19. Direção de Serviços de Estratégia e Fomento dos Recursos Geológicos. Lisboa.

DGEG (2018) – *Produção Global por Distritos*. Direção Geral de Energia e Geologia. *www.dgeg.gov.pt/wwwbase/wwwinclude/ficheiro.aspx?access=1&id=15071* (acesso em 13/03/2018).

DOEHNE, E. (2002) – *"Salt Weathering: A selective Review".* Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Ed. S. Siegesmund, T. Weiss , Vollbrecht, A.. Geological Society Special Publications (205); pp. 51 – 64. London.

DOEHNE, E.; PRICE, A. (2010) – *"Stone Conservation – an Overview of Current Research"*. The Getty Conservation Institute. 2 nd edition. Los Angeles, California.

EBBING, D. (1990) – "*General Chemistry"*. Houghton Mifflin Company, 3ªed., Boston.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY – EEA (2017) – "*Air Quality in Europe – 2017 Report".* Luxembourg. ISSN 1977-8449. ISBN 978-92-9213-921-6. doi: 10.2800/850018.

EUROPEAN ORGANIZATION FOR TECHNICAL APPROVALS – EOTA (1999a) - "*Assumption of working life of construction products in Guidelines for European Technical Approval, European Technical Approvals and Harmonized Standards – Guidance Document 002"*. Bruxelas.

EUROPEAN ORGANIZATION FOR TECHNICAL APPROVALS – EOTA (1999b) - "*Assessment of working life of products – Guidance Document 003"*. Bruxelas.

ESPINOSA, M.R.M.; SCHERER, G.W. (2008) – *"Crystallization of Sodium Sulfate Salts in Limestone"*. Environmental Geology, 56 (3-4); pp. 605 – 621.

FASSINA, V. (1987) – *"Environmental Pollution in Relation to Stone Decay".* Dura bility of Building Materials (5); pp. 317 - 358.

FASSINA, V. (1992) – *"Atmospheric Pollutants Responsible for Stone Decay: Wet and Dry Surface Deposition of Air Pollutants on Stone and the Formation of Black Scabs"*. Weathering and Air Pollution: Primo Corso della Scuola Universitaria C.U.M. Conservazione dei Monumenti. Ed. F. Zezza; pp. 67 – 86.

FERNANDES, P.A. (1971) – *A Geologia da Província Uranífera do Alto Alentejo*. I Congresso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica. Tomo II, Sec.1, Geologia; pp. 491 - 504.

FITZNER, B.; HEINRICHS, K. (2002) – *"Damage Diagnosis on Stone Monuments – Weathering Forms, Damage Categories and Damage Indices"*. In Prikryl, R. Viles, H. A. (ed): Understanding and Managing Stone Decay – Proceeding of The International Conference "Stone Weathering and Atmospheric Pollution Network (SWAPNET 2001)". Charles University in Prague, The Karolinum Press; pp. 11 - 56.

FRANZONI, E.; SASSONI, E: (2011) – *"Correlation Between Microstructural Characteristics and Weight Loss of Natural Stones Exposed to Simulated Acid Rain"*. Science of the Total Environment, 412 - 413; pp. 278 – 285.

FREIRE – LISTA; FORT, R.D.M.; VARAS – MURIEL, M.J. (2015) – *"Fracturing in Building Granites"* - Cold Regions Science and Technology. doi:10.1016/j.coldregions.2015.01.008.

GASPAR, P; BRITO, J. (2005) – *Modelo de degradação de Rebocos.* Revista de Engenharia Civil, Universidade do Minho, nº 24; pp. 17 – 27.

GONÇALVES, F. (1957) – *Notas de Mineralogia e Petrografia Portuguesas. XI. O Granito Biotítico de Santa Eulália (Elvas).* Bol., Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa, 25, 7ª série; pp. 183 – 190.

GONÇALVES, F. (1971) – *Subsídios para o Conhecimento Geológico do Nordeste Alentejano*. Serv. Geol. De Portugal, Memória nº 18, nova série; pp. 33 – 59.

GONÇALVES, F; ASSUNÇÃO, C.; COELHO, A. (1972) – *Carta geológica de Portugal na Escala 1: 50000. Notícia Explicativa da Folha 33 C – (Campo Maior).* Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

GONÇALVES, F.; LOPES, J.M.C.; RIBEIRO, C; LOPES, J.L.; VIANA, A. (1991) – *Maciço Ígneo de Santa Eulália: Considerações acerca das suas Potencialidades na Produção de Rochas Ornamentais.* A Pedra, 39; pp. 7 – 11.

GOUDIE, A.; VILES, H. (2008) - *"Weathering Processes and Forms"*. In The History of The Study of Landforms or The Development of Geomorphology, ed. T. P. Burt, R. J. Chorley, D. Brunsden, N. J. Cox, and A. S. Goudie; pp. 129-164. London: Geological Society of London.

HERNÁNDEZ-MORENO, S.; OCAÑA-PONCE, J.A.; MEJÍA-LOPEZ, M. (2014) – *"Application of ISO 15686 to Estimate Service Life of a Dome Built with Adobe Technology in the City of Toluca, Mexico"* – Acta Universitaria, 24(6); pp. 16 - 20. doi: 1015174/au.2014.668.

INE (2013) – *Nomenclatura Combinada 2013*. Instituto Nacional de Estatística, I.P. Lisboa. ISBN 978-989-96107-1-2.

INETI (2001) – *Guia Técnico – Sector da Pedra Natural*. Lisboa.

INKEPEN, R.J.; VILES, H.A.; MOSES, C.; BAILY, B.; COLLIER, P.; TRUDGILL, S.T.; COOKE, R.U. (2012) – *"Thirty Years of Erosion and Declining Atmospheric Pollution at St. Paul's Cathedral, London."* Atmospheric Environment, 62; pp. 521 - 529.

I-STONE (2006) – *"D5.6. Key Literature List on Durability"*. Athens, Greece.

I-STONE (2008) – *"Handbook for Proper Selection of Stone to Each Application and Climate – Rev.1". D5.6. Key Literature List on Durability".* Athens, Greece.

ISO 15686 -1 (2011) – *"Buildings and Constructed Assets – Service Life Planning-Part 1: General Principles and Framework"*. https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:15686:-1:ed-2:v1:en (acesso em 25/08/16).

JOHNSON, J.; MONTGOMERY, M.; THOMPSON, G.; WOOD, G., SAGE, P.; COOKE, M. (1996) – *"The Influence of Combustion-Derived Pollutants on Limestone Deterioration: 2. The Wet Deposition of Pollutant Species"*. Corrosion Science, Vol.38, Nº 2; pp. 267 – 278. Elsevier.

KOBAYASHI, S.; SAKAMOTO, T.; KAKITANI, S. (1994) – *"Effects of Acid Rain on Granitic Building Stone"*. 7th International IAEG Congress, vol. 5; pp. 3651 – 3658. Rotterdam. The Netherlands.

KOTTEK, M; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B.; RUBEL, F. (2006) – "*World Map of the Köppen – Geiger Climate Classification Updated*". Meteorologische Zeitschrift, vol. 15; nº 3; pp. 259 – 263. Berlin, Stuttgard. doi:10.1127/0941-2948/2006/0130.

KOVÁCS, T. (2009) – *"Durability of Crystalline Monumental Stones in Terms of Their Petrophysical Characteristics"*. Tesi Dottorato di Ricerca, Università di Bologna, Italy.

LINDQVIST, J.; MALAGA, K.; MIDDENDORF, B.; PÉTURSSON, P. (2007) – *"Frost Resistance of Natural Stone, the Importance of Micro and Nano – Porosity"*. https://www.researchgate.net/ - acesso em 28/05/2018. doi: 10.1.1.624.7443.

LOPES, J.M.C; LOPES, J.L.; LISBOA, J.V. (1997) – *Caracterização Petrográfica e Estrutural dos Granitos róseos do Complexo Plutónico de Monforte – Santa-Eulália (NE – Alentejo, Portugal).* Estudos, Notas e Trabalhos, Instituto Geológico e Mineiro, 39; pp. 141 - 156.

LOPES, J.M.C.; MUNHÁ, J.M.; WU, C.T.; OLIVEIRA, V.M.J. (1998) – *O complexo Plutónico de Monforte – Santa- Eulália (Alentejo – NE, Portugal Central) Caracterização Geoquímica e Considerações Petrogenéticas.* Comun. Inst. Geol. e Mineiro, 83; pp. 127 - 142.

LOPES, J.L. (2003) – *Contribuição para o Conhecimento Tectono-Estratigráfico do Nordeste Alentejano. Transversal Terena – Elvas*. Tese de Doutoramento. Universidade de Évora. 129p.

MASSEY, S.W. (1998) – "*The Effects of Ozone and NO_x on the Deterioration of Calcareous Stone"*. The Science of the Total Environment, 227; pp. 109 - 121.

MATSUOKA, N.; MURTON, J. (2008) – *"Frost Weathering: Recent Advances and Future Directions"*. Permafrost and Periglacial Processes, 19 (2); pp. 195 - 210.

MC ALISTER, J.J.; SMITH, B.J.; TÖRÖK, A. (2008) – "*Transition Metals and Water-Soluble Ions in Deposits on a Building and their Potencial Catalysis of Stone Decay"*. Atmospheric Environment, 42 (33), pp. 7657 - 7668.

MENÉNDEZ, L.G. (1998) – *Petrología y Geoquímica del Batólito Granítico de Nisa Albuquerque (Alto Alentejo, Portugal, Extremadura, España).* Tesis. Universidad de Granada. 223p.

MENÉNDEZ, L.G. (2002) – "*Petrología del Batólito Granítico de Nisa Albuquerque"*. Revista de la Sociedad Geológica de España, 15 (3-4), pp. 233 - 246.

MENÉNDEZ, L.G.; AZOR, A. (2006a) - "*Estructura Interna del Batolito Granítico de Nisa-Albuquerque*". Geogaceta, 40, pp.131 - 134.

MENÉNDEZ, L.G.; AZOR, A.; PEREIRA, M., ACOSTA, A. (2006b) – "*Petrogénesis del Plutón de Santa Eulália*". Revista de la Sociedad Geológica de España, 19 (1-2), pp. 69 - 86.

MENZ, C.F.; SEIP, H.M. (2004) – *"Acid Rain in Europe and the United States: an Update"*. Environmental Science & Policy. 7; pp. 253 – 265.

MONTANI, C. (2017) – "*XXVII Rapporto Marmo e Pietre nel Mondo"*. Aldus Casa di Edizioni in Carrara. Italia.

MOSES, C.; ROBINSON, D.; BARLOW, J. (2014) – "*Methods for Measuring Rock Surface Weathering and Erosion: A Critical Review".* Earth-Science Reviews, 135; pp. 141 - 161.

MOURA, A.C.; CARVALHO, C. (1999) – *Rochas Naturais: Estudo Comparativo dos Desgastes Amsler e Capon.* Laboratório do IGM, S. Mamede Infesta.

MOURA, A.C. (2000) – *Granitos e Rochas similares de Portugal*. Publ. do Instituto Geológico e Mineiro. Marca – Artes Gráficas. Porto.

MOURA, A.C.; LEITE, M. (2010) - *Rochas Ornamentais Portuguesas* http://rop.ineti.pt/rop/ (acesso em 15/10/22).

OLIVEIRA, V.M.J. (1975) – *Cartografia Inédita do Granito de Santa – Eulália (G1, G2, G3).* Serviço de Fomento Mineiro, D.G.G.M., Portugal.

PENDER, R.; RIDOUT, B.; CURTEIS, T. (2012) – "*English Heritage – Pratical Building Conservation: Stone"*. Pub. Ashgate/Routledge. London.

PERDIGÃO, J.C.; FERNANDES, J.C. (1973) – *Carta Geológica de Portugal na Escala 1: 50000. Notícia Explicativa da Folha 28 D – (Castelo de Vide).* Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

PERDIGÃO, J.C.; FERNANDES, J.C. (1976) – *Carta Geológica de Portugal na Escala 1: 50000. Notícia Explicativa da Folha 29 C – (Marvão).* Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

PILAR, L. (1966) – *Condições de Formação do Jazigo Uranífero de Nisa. Petrografia das Rochas Metamórficas e dos Granitos de Contacto da Região de Nisa.* Junta de Energia Nuclear, Lisboa.

PINTO, A.; ALHO, A.; MOURA, A.; HENRIQUES.A; CARVALHO, C.; RAMOS, J.; ALMEIDA, N.; MESTRE, V. (2006) – *Manual da Pedra Natural para a Arquitectura.* D.G.G.E, Lisboa.

PŘIKRYL, R. (2001) – *"Some Microstructural Aspects of Strength Variation in Rocks"*. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 38; pp. 671 – 682.

PV SITES (2016) – *"European Climate Zones and Bio – Climatic Design Requirements – Project Report"*. http://www.pvsites.eu/ (acesso em 18/03/15).

QU, YU; JUNLING, AN; YOUJIANG, HE; ZHENG, J. (2016) – *An Orview of Emissions Of SO_2 and NO_x and the Long Range Transport of Oxidized Sulfur and Nitrogen Pollutants in East Asia"*. Journal of Environmental Sciences, 44; pp. 13 – 25.

REBOLA, P. (2011) – *Ensaios de Tipo Inicial para Marcação CE da Pedra Natural*. Seminário "Explorações a Céu Aberto: Novos Desenvolvimentos". Ordem dos Engenheiros. Lisboa.

RODRÍGUEZ – NAVARRO, C.; SEBASTIAN (1996) – *"Role of Particulate Matter From Vehicle Exhaust on Porous Building Stones (Limestone) Sulfation"*. Science of the Total Environment, 187 (2); pp. 79 - 91.

RODRÍGUEZ – NAVARRO, C.; DOEHNE, E. (1999) – *"Salt Weathering: Influence of Evaporation Rate, Supersaturation and Crystallization Pattern"*. Earth Surface Processes and Landforms, 24 (2-3); pp. 191 – 209.

SAIZ – JIMENEZ, C. (1997) – *"Biodeterioration Vs Biodegradation: The Role of Microorganisms in the Removal of Pollutants Deposited on Historic Buildings"*. International Biodeterioration & Biodegradation, 40 (2-4); pp. 225 - 232.

SEYFERT, E.H. (2006) – *"The Ohio state Pavilion at Philadelphi'as 1876 Centennial Exhibition: Identification, Survey and Evaluation of 20 Types of Ohio Stone."* Thesis (MSc). University of Pennsylvania. 135p.

SHAND, S. (1947) – *"Eruptive Rocks: Their Genesis, Composition, Classification and Their Relation to Ore- Deposits"*. 3rd Ed, John Wiley & Sons, New York, 488p.

SHIAVON, N. (1992) – *"Decay Mechanisms of Oolithic Limestones in a Urban Environment"*. Stone Cleaning and the Nature, Soiling and Decay Mechanisms of Stone: Proceedings of the International Conference Held in Edinburg. 14-16 April 1992. Ed. Webster, R.G.M.; pp. 258 - 267. London.

SHIAVON, N. (2000) – *"Granitic Building Stone Decay in an Urban Environment: a Case of Authigenic Kaolinite Formation by Heterogenous Sulphur Dioxide Attack"*. Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice 19-24 June 2000; pp. 411 - 421.

SHIAVON, N. (2007) – *"Kaolinization of Granite in an Urban Environment"*. Environmental Geology, 52 (2); pp. 399 - 407.

SILVA, B.; AIRA, N.; MARTÍNEZ – CORTIZAS, A.; PRIETO, B. (2009) – *"Chemical Composition and Origine of Black Patinas on Granite"*. Science of Total Environment, 408; pp. 130 - 137.

SIMÃO, J., RUIZ-AGUDO, E., RODRIGUEZ-NAVARRO, C. (2006) – *"Effects of Particulate Matter from Gasoline and Diesel Vehicle Exhaust Emissions on Silicate Stone Sulfation"*. Atmospheric Environment, 40 (36); pp. 6095 – 6917. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.016.

SMITH, B. J., GOMEZ-HERAS, M.; Mc CABE (2008) – *"Understanding the Decay of Stone- Built Cultural Heritage"*. Progress in Physical Geography, 32 (4); pp. 439 - 461.

SOLÁ, A.R., (2007). - *Relações Petrogeoquímicas dos Maciços Graníticos do NE Alentejano*. Tese de Doutoramento. Universidade de Coimbra. 367p.

SOLÁ, A.R., WILLIAMS, I.S.; NEIVA, A.M.R.; RIBEIRO, M. L. (2009) – "*U-Th-Pb SHRIMP Ages and Oxygen Isotope Composition of Zircon from to Contrasting Late Variscan Granitoids, Nisa – Albuquerque Batholith, SW Iberian Massif: Petrologic and Regional Implications".* Lithos, 111; pp. 156 - 167.

STEPHENSON, W.J.; FINLAYSON, B.L. (2009) – "*Measuring Erosion with the Micro-Erosion Meter – Contributions to Understanding Landform Evolution."* Earth Science Reviews, 95; pp. 53 – 62.

STRECKEISEN, A.L. (1967) – *"Classification and Nomenclature of Igneous Rocks. Final Report of an inquiry"*. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhandlungen., 107; pp. 144 - 240.

STRECKEISEN, A.L. (1973) – *"Plutonic Rocks": Classification and Nomenclature Recommended by the I.U.G.S. Subcomission on the Systematics of Igneous Rocks".* Geotimes, 18.

TEIXEIRA, C.; FERNANDES, A.P. (1965) - *Carta Geológica de Portugal na Escala 1: 50000. Notícia Explicativa da Folha 28* B – *(Nisa).* Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

TRUDGILL, S.T.; VILES, H.A.; COOKE, R.U.; INKEPEN, R.J.; HEALTHWAITE, A.L. (2001a) – *"Trends in Stone Weathering and Atmospheric Pollution at St. Paul's Cathedral, London 1980 – 1990."* Atmospheric Environment. Part A. General Topics. 25 (12); pp. 2851 - 2853.

TRUDGILL, S.T.; VILES, H.A.; INKEPEN, R.J.; MOSES, C.; GOSLING, W.; YATES, T.; COLLIER, P.; SMITH, D. I.; COOKE, R.U. (2001 b) – *"Twenty – Year Weathering Remeasurements at St. Paul's Cathedral, London"*. Earth Surface Process and Landforms. 62; pp. 521 - 529.

TUĞRUL, A.; ZARIF, I.H. (1998) – *"Correlation of Mineralogical and Textural Characteristics With Engineering Properties of Selected Granitics Rocks From Turkey"*. Engineering Geology, 51; pp. 303 - 317.

VERGÉS – BELMIN, V. (2008) – *"ICOMOS- ISCS: Illustrated Glossary of Stone Deterioration Patterns"*. English – French Edition, France.

YILMAZ, N.G.; GOKTAN, R.M.; KIBICI, Y. (2010) – *"Relations Between Some Quantitative Petrographic Characteristics and Mechanical Strength Properties of Granitic Buildings Stones"*. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences. doi:10.1016/j.ijrmms.2010.09.003.

ZEZZA, F.; MACRÍ, F. (1995) – *"Marine Aerosol and Stone Decay"*. The Science of Total Environment, 167: pp. 123 - 147.