

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA EFICÁCIA DE HIDROFUGANTES EM CALCÁRIO LIOZ : UMA ABORDAGEM PARA A CONSERVAÇÃO DA PEDRA DO PATRIMÔNIO

COMPARATIVE EVALUATION OF HYDROPHOBIC TREATMENTS ON LIOZ LIMESTONE: AN APPROACH TO HERITAGE STONE CONSERVATION

Lívia Manuela Gomes Caetano

Aluna de Graduação em Geologia, 10º período, UFRJ

PIBIC: agosto 2024 a março de 2025, Estágio: abril-agosto de 2025

liviscamanu@gmail.com

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Enga. de Minas, D.Sc.

ncastro@cetem.gov.br

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Coorientadora, Geóloga, D.Sc.

cerquedapci@gmail.com

RESUMO

O Calcário Lioz é uma rocha microcristalina e fossilífera portuguesa, com amplo emprego como rocha ornamental em inúmeros países, destacando-se o Brasil, onde é encontrada em muitos prédios, históricos e recentes, em diferentes estados. A exposição contínua desse material pétreo a fatores atmosféricos, como chuva, umidade e variações de temperatura, favorece sua degradação. Entre os mecanismos mais relevantes desse processo, destaca-se a percolação de fluidos pela rede capilar da rocha, frequentemente associada à presença de sais solúveis altamente danosas. A presente pesquisa busca avaliar a compatibilidade de cinco diferentes produtos hidrofugantes , produtos destinados a repelir fluidos e reduzir sua penetração nos materiais, com o Calcário Lioz. Para isso dez amostras dessa rocha foram alteradas artificialmente por cristalização de sais e choque térmico, dessalinizadas e hidrofugadas com cinco produtos comercializados no país. Foram avaliados os efeitos dos hidrofugantes na porosidade e absorção de água, absorção por capilaridade, ângulo de contato estático, taxa de secagem, permeabilidade ao vapor d'água, cor e brilho e dureza superficial dos corpos de prova. Os resultados mostraram que todos os tratamentos foram eficazes na hidrofobização das amostras, sem produzir alterações não desejadas, destacando-se o desempenho do Akemi Nano Effect, Quartzolit e Montana Koromix. A pesquisa deve continuar para se verificar a durabilidade dos tratamentos.

Palavras chave: Rochas ornamentais, conservação, patrimônio.

ABSTRACT

Lioz Limestone is a Portuguese microcrystalline and fossiliferous rock, widely used as an ornamental stone in numerous countries, especially Brazil, where it is found in many buildings, historical and recent, in different states. The continuous exposure of this stone material to atmospheric factors, such as rain, humidity and temperature variations, favours its degradation. Among the most relevant mechanisms of this process, the percolation of fluids, often associated with the presence of highly harmful soluble salts, through the capillary network stands out. This research aims to evaluate the compatibility of five different water-repellent products, intended to repel fluids and reduce their penetration into materials, with Lioz Limestone. To this end, ten samples of this rock were artificially altered through salt crystallisation and thermal shock, desalinated, and treated with five water-repellent products marketed in the country. The effects of the water repellents on water porosity and absorption, capillary absorption, static contact angle, drying rate, water vapour permeability, colour, gloss, and surface hardness of the test

specimens were evaluated. The results showed that all treatments were effective in hydrophobizing the samples, without producing unwanted changes, highlighting the performance of Akemi Nano Effect, Quartzolit and Montana Koromix. Research must continue to verify the durability of the treatments.

Keywords: Natural stone, conservation, cultural heritage.

1. INTRODUÇÃO

O Calcário Lioz é uma rocha sedimentar carbonática que aflora em Portugal, formada há cerca de 120 milhões de anos, no período Cretáceo. Sua aparência é determinada pela alta ocorrência de fósseis de organismos marinhos imersos em uma matriz majoritariamente calcítica (MARTINS, 2013), resultando em uma rocha não somente com padrões únicos e esteticamente apreciados, mas que desempenha um papel fundamental para a compreensão de formas de vida do passado e de ecossistemas pretéritos. Para além do alto valor estético e paleontológico, a rocha possui outras características que a tornam especialmente notável. Sua baixa porosidade – inferior a 1% nas rochas de maior qualidade, alta densidade, alta resistência à compressão e baixa ocorrência argilas e óxidos de ferro contribuem para um elevado desempenho quando utilizada como material de construção e ornamentação (DELGADO RODRIGUES, 2022). Foi utilizado em larga escala em Portugal, compondo grande parte de seu patrimônio histórico e arquitetônico (PACHECO & CACHÃO, 2021) e em suas antigas colônias, como o Brasil, onde é amplamente encontrada em diferentes estados como Amazonas, Bahia, Ceará, São Paulo e, especialmente, no Rio de Janeiro, em fachadas, pisos, ornamentos, marcos, lápides, igrejas, prédios públicos e privados, chafarizes e fontes, dentre outros (MOZER et al., 2022).

Todavia, apesar de seu ótimo desempenho como rocha ornamental, o Calcário Lioz tende a apresentar padrões de deterioração característicos, após prolongado período de exposição, como erosão superficial pela dissolução da calcita, fissuração, fraturas e perdas de material; e a presença de minerais argilosos, quando concentrados, tende a agravar esse quadro, favorecendo desagregações localizadas (DELGADO RODRIGUES, 2022). Esse comportamento advém da influência exercida pelo meio ao qual a rocha está exposta, com potencial para alterar suas propriedades físicas e seu aspecto visual ao longo do tempo. Dentre as principais causas da degradação do patrimônio pétreo, a percolação de fluidos destaca-se como um dos agentes mais nocivos, especialmente no caso de soluções salinas, cuja penetração por capilaridade nos poros da rocha e a posterior recristalização e expansão dos sais após a evaporação da água (processo de secagem), resultam na deterioração mecânica caracterizada pela perda de massa da rocha e pelo aumento de espaços vazios em sua estrutura (PIRES et al., 2023).

Com o avanço de estudos técnico-científicos voltados para as rochas do patrimônio construído, produtos para auxiliar na conservação e no restauro estão sendo desenvolvidos, visando retardar ou impedir que o valor histórico, cultural e científico se perca ao longo do tempo. Dentre esses, os produtos hidrofugantes têm como finalidade a construção de uma proteção superficial capaz de limitar o contato e a penetração de fluidos na estrutura porosa da rocha, agindo através da modificação das propriedades capilares e sua hidrofilicidade, tendo como consequência a prevenção da degradação e desaceleração de processos em curso (PERDIZ, 2016). Embora o uso vise a resultados benéficos, é imprescindível que os produtos sejam testados e avaliados em laboratório antes de sua aplicação final, ao modo de certificar a eficácia e diminuir as chances de impactos não desejados nas rochas. Tais produtos não devem reduzir de forma significativa a permeabilidade ao vapor d'água, a porosidade e nem alterar as propriedades naturais de secagem, mas sim atuar na superfície dos materiais para torná-la hidrofóbica, reduzindo a absorção por capilaridade e aumentando o ângulo de contato, sem comprometer o aspecto visual da rocha.

2. OBJETIVO

A pesquisa tem como objetivo testar a eficácia de diferentes produtos hidrofugantes em corpos de prova de Calcário Lioz alterados artificialmente em laboratório, a fim de definir o mais adequado para ser utilizado como ferramenta de conservação dessa pedra do patrimônio.

3. METODOLOGIA

Os materiais utilizados consistem em dez corpos de prova de Calcário Lioz, com dimensões de 5 cm x 5 cm x 2 cm, sendo cinco deles previamente alterados artificialmente em laboratório (Caetano et al., 2024) e cinco deles alterados artificialmente durante a vigência da atual pesquisa. Para a alteração artificial destes últimos, adotou-se um processo composto por treze ciclos sucessivos de cristalização de sais, cada um envolvendo aplicação superficial de NaCl, seguida de repouso, secagem em estufa a 107 °C e posterior choque térmico. Concluídos os ciclos de alteração, as amostras passaram pelo processo de dessalinização em água destilada no decorrer de alguns dias até que a condutividade da água fosse semelhante à daquela observada na amostra de controle (não alterada). Em seguida, cinco produtos hidrofugantes comercializados no Brasil foram aplicados, sendo cada formulação empregada no tratamento de duas amostras: Akemi Antimanchas W, Akemi Hidro Óleo Fugante Nano-Effect, Aquarium Impermeabilizante, Quartzolit Repele Água e Montana Koromix. Os produtos foram aplicados de acordo com as especificações técnicas fornecidas pelos respectivos fabricantes, utilizando-se rolo de espuma para Montana Koromix e Quartzolit e pincel para Aquarium Impermeabilizante, Akemi Antimanchas W e Akemi Hidro Óleo Fugante Nano-Effect.

A abordagem metodológica da pesquisa foi dividida em duas fases principais: a caracterização inicial das amostras alteradas e a caracterização final das amostras após a aplicação dos produtos hidrofugantes, para fins avaliativos e comparativos, seguindo o indicado na norma de avaliação de produtos hidrofugantes em laboratório EN 16581 (BSI, 2014). Para ambas as caracterizações foram conduzidas medições, com espectrofotômetro Sphere Guide, da marca BYK Gardner, de brilho e de cor, esta última de acordo a norma EN 15866 (BSI, 2010) representada no espaço CIEL*a*b* pelos parâmetros L* (luminosidade, variando de preto a branco em escala de 0 a 100), a* (matiz do verde ao vermelho, de -60 a 60) e b* (matiz do azul ao amarelo, de -60 a 60). A partir desses parâmetros, é possível calcular outros indicadores, como a diferença total de cor (ΔE^*); determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água de acordo à NBR 15845-2 (ABNT, 2015); mensuração da absorção de água por capilaridade (EN 1925 – IPQ, 2000); medição do ângulo de contato estático (EN 15802 – BSI, 2009), em equipamento Kruss; e determinação das propriedades de secagem (EN 16322 – BSI, 2013) e da permeabilidade ao vapor d'água (EN 15803 – CEN, 2009). Complementarmente, foi realizada aferição de dureza superficial Leeb com Equotip 3 da marca Proceq e sonda D (energia de impacto 11 N/mm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram a comparação entre os resultados obtidos na caracterização inicial das rochas alteradas e os obtidos posteriormente à aplicação dos tratamentos. Observa-se que, no caso da absorção de água, os tratamentos não resultaram em variações significativas, indicando que não produzem modificações indesejadas no sistema poroso da rocha. Porém, sim resultaram na redução da absorção de água por capilaridade, objetivo principal desse tratamento, com destaque para os produtos Akemi Nano-Effect, Akemi Antimanchas W e Aquarium, que apresentaram os melhores desempenhos, reduzindo de forma mais eficiente a capacidade da rocha de absorver fluidos por capilaridade. Já em relação à taxa de secagem inicial, os produtos Akemi Nano-Effect, Montana Koromix e Quartzolit foram os que menos provocaram mudanças, aspecto considerado positivo na pesquisa, pois as modificações esperadas devem ocorrer principalmente na superfície da rocha, sem afetar suas propriedades internas. Os resultados da permeabilidade ao vapor d'água mostram que não houve redução importante neste parâmetro e, inclusive aumento em alguns casos, fato já observado em

outras pesquisas e atribuído ao efeito hidrofóbico dos produtos na rede capilar. No entanto, o ensaio está sendo repetido, pois observou-se o descolamento da fita selante em duas amostras (16 e 49) o que compromete a confiabilidade dos outros resultados.

Para além desses aspectos, todos os produtos foram capazes de criar uma superfície hidrofóbica, evidenciada pelo aumento dos valores do ângulo de contato estático, formado pela superfície sólida da rocha e a tangente da gota de líquido aplicada sobre a superfície. O tratamento Akemi Antimanchas W foi o que menos gerou alterações nesse aspecto, com um ângulo médio de contato estático em torno de 92°, o que indica uma hidrofobicidade moderada em comparação aos demais tratamentos, cujos ângulos médios de contato estático ultrapassaram 100°. A maioria dos tratamentos não apresentou alterações cromáticas relevantes, com diferenças totais de cor (ΔE^*) inferiores a 3 unidades; embora algumas amostras tenham registrado ΔE^* superiores a 3, essas mudanças são consideradas leves e não representam alterações cromáticas expressivas e a modificação de cor não costuma ser permanente com esse tipo de produtos, mas será monitorada. Não foi observada alteração na dureza superficial, encontrando-se as variações medidas dentro da margem de erro da média, o que indica que os produtos não ficaram acumulados na superfície das amostras.

Tabela 1: Resultados da comparação dos parâmetros físicos de rochas alteradas antes e após a aplicação de produtos hidrofugantes.

Tratamento	Δ Absor. de água	Redução da Abs. capilar (%)	Redução da taxa Secagem (%)	Redução da Permeabil idade ao Vapor D'água (%)	Ângulo de contato estático pré- tratament o (°)	Ângulo de contato estático pós- tratament o (°)	Dureza (HDL) (%)	Diferença de Cor CIELab (ΔE^*)
Akemi Anti manchas W (17)	+0,04%	91	45	-22	69,40	92,00	+1,38%	3,25
Akemi Anti manchas W (53)	+0,02%	70	36	34	84,91	92,81	-2,71%	2,84
Akemi Nano-Effect (16)	-0,07%	79	5	-	80,32	122,73	+4,78%	4,90
Akemi Nano-Effect (29)	+0,03%	91	18	2	75,51	110,02	-1,54%	2,13
Aquarium (15)	-0,06%	76	48	-51	62,84	110,84	-3,53%	2,92
Aquarium (27)	-0,15%	55	57	-58	80,96	116,74	-0,72%	3,68
Quartzolit (35)	+0,01%	20	24	-30	83,24	107,29	+2,16%	1,59
Quartzolit (49)	-0,02%	6	31	-	75,40	101,97	+0,42%	1,70
Montana Koromix (26)	-0,02%	43	5	3	82,74	114,62	+1,09%	1,08
Montana Koromix (51)	+0,03%	9	12	33	68,71	112,41	-1,20%	3,19

*Incerteza da medição calculada de acordo ao INMETRO (2012) de 0,14%.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos analisados apresentaram o desempenho esperado para produtos hidrofugantes, como o aumento do ângulo de contato e da redução da absorção capilar, sem alterações relevantes na absorção total de água, dureza superficial ou cor e brilho dos corpos de prova. Esses resultados indicam que os tratamentos conferem hidrofobicidade à rocha sem comprometer suas propriedades físico-mecânicas ou seu aspecto visual. Em alguns casos, entretanto, constatou-se acentuada redução na taxa de secagem, parâmetro que pode representar risco ao material pétreo por indicar uma possível obstrução dos poros e, consequentemente, o comprometimento da troca de umidade com o ambiente. Os resultados de permeabilidade ao vapor d'água também foram satisfatórios, mas o ensaio está sendo repetido para garantir a confiabilidade. A partir dos resultados analisados, pode se concluir que os tratamentos Akemi Nano-Effect, Quartzolit e Montana Koromix foram os mais compatíveis com o Calcario Lioz.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela concessão da bolsa na primeira etapa e ao CETEM pela oportunidade de estágio, à empresa Concrejato Engenharia pelas amostras, ao Bruno Piacesi e à Amanda Mozer pela colaboração nos ensaios.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15845-2: **Rochas para revestimentos - Parte 2 Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água.** Rio de Janeiro, 2015, 8p.

DIN. EN 15801: **Conservation of cultural property - Test methods -Determination of water absorption by capillarity.** Berlin: DIN, 2010. 13p.

DELGADO RODRIGUES, J. The Portuguese Lioz stone: an overview on the deterioration problems and conservation perspectives. **Geoheritage**, 14(23), 2022.

DELGADO RODRIGUES, J. Conservação de Monumentos. Aspectos Técnicos e Metodológicos e seu Enfoque na Conservação da Pedra. **XV Lição Manuel Rocha**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.

INMETRO. **Avaliação de dados de medição: guia para a expressão da incerteza de medição – GUM 2008.** Tradução autorizada da 1ª edição de 2008 do BIPM. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012. 141 p. ISBN 978-85-86920-13-4.

MARTINS, Marina de Miranda. Do mar ao ultramar: a transmigração do lioz português para São Luís do Maranhão. **Revista de História da Arte e da Cultura**, Campinas, SP, n. 19, p. 101-115, 2021. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/rhac/article/view/15267>.

MOZER, A.G.S.; CASTRO, N.F.; MANSUR, K.L.; RIBEIRO, R.C.C. (2022). Mapping Lioz Limestone in Monuments at Rio de Janeiro, Brazil. **Geoheritage**, 14(50), 2022. <https://doi.org/10.1007/s12371-022-00682-z>.

PERDIZ, A.I.M. Conservação de Pedras Carbonatadas: Estudo da evolução da ação hidrófuga e consolidante de tratamentos submetidos à exposição natural. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.

PIRES, V.; ROSA, L.G.; AMARAL, P.M.; SIMÃO, J.A.R. (2023). The susceptibility to salt fog degradation of stone cladding materials: a laboratory case study on two limestones from Portugal. **Heritage**, 6, 1-14.