

# **Caracterização da Deterioração do Mármore Componente das Banheiras Históricas Situadas no Parque Nacional da Tijuca.**

**Beatriz M. Morani**

Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ

**Adriano Caranassios**

Orientador, Eng. Minas, D. Sc.

**Joedy P. C. Queiroz**

Co-orientadora, Geóloga, D. Sc.

**Roberto C. C. Ribeiro**

Co-orientador, Eng. Químico, D. Sc.

## **Resumo**

O Parque Nacional da Tijuca está situado na zona central cidade do Rio de Janeiro. Distribuídas nele, existem cinco banheiras esculpidas em mármore branco, segundo historiadores, proveniente de Carrara – Itália e teriam sido trazidas ao Parque durante o século XIX. A ação das intempéries associada à atuação do homem conduz à destruição do que por ele tem sido criado através de milênios, a exemplo, os monumentos históricos. O caso das banheiras da Floresta da Tijuca não é diferente. A atuação destes agentes tem resultado em uma série de patologias danificadoras tanto da estética, quanto da integridade física das peças. Baseado nestes fatores e tendo como finalidade à caracterização da deterioração do mármore que compõe essas banheiras, foram realizados: reconhecimento de campo; coleta de amostras; submissão destas, à análises químicas, petrográfica, à difração de Raios-X; ao MEV e ao EDS. Os resultados demonstraram que a maioria das patologias encontradas – e por consequência a deterioração – nas peças estão relacionadas principalmente aos agentes intempéricos associados à falta de manutenção.

## **1. Introdução**

O Parque Nacional da Tijuca nasceu sob o propósito de preservação de espécies da fauna e flora brasileiras. É considerada a maior floresta urbana do mundo e tem grande importância ambiental e cultural para a cidade do Rio de Janeiro. O Parque está localizado no Maciço da Tijuca, incluindo as Serras dos Três Rios, da Carioca e o grupo Pedra da Gávea. Está em uma região acidentada, compreendendo um bloco falhado da Serra do Mar (IBAMA).

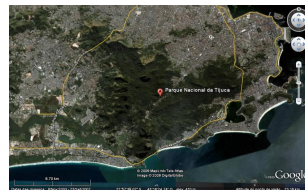


Figura 1.1: Mapa de Localização.

O clima do Parque, devido à orientação do Maciço da Tijuca, apresenta abundantes precipitações com ausência de período seco no inverno. Locais situados até 500 m possuem clima de áreas tropicais e acima dos 500 m, a

temperatura é do tipo climático temperado. Prevalece a vegetação de Mata Atlântica, que exibe uma série de fisionomias com características particulares, tanto na composição da sua flora quanto na sua estrutura fitossociológica. Infelizmente este exuberante bioma vem experimentando um crescente e irreversível processo de fragmentação (IBAMA). Por ser urbana, a Floresta da Tijuca está constantemente exposta às consequências da atividade humana.

Encontram-se no Parque Nacional da Tijuca, como patrimônio cultural, importantes acervos e monumentos históricos, mais precisamente no Alto da Boa Vista onde é possível encontrar banheiras feitas de mármore distribuídas aleatoriamente no parque e em diferentes estados de conservação (Figura 1.2).



Figura 1.2: Banheiras em mármore em diferentes estados de deterioração

## 2. Objetivo

Diante ao estado de conservação das banheiras localizadas na Floresta da Tijuca, mais especificamente Alto da Boa Vista, a presente pesquisa tem a finalidade de analisar a deterioração imposta ao mármore constituinte e a partir disso tentar identificar o principal agente causador dos danos observados.

## 3. Metodologia

### 3.1. Identificação das Patologias e Coleta de amostras

A análise desenvolvida teve como base a identificação *in situ* das diversas patologias presentes nas banheiras. A coleta das amostras foi acompanhada pelas restauradoras da Associação de Amigos dos Monumentos e Obras de Arte do Rio – AmoRio, que indicaram o lugar mais apropriado sem o prejuízo para a peça. Das cinco banheiras presentes na área, foram coletadas amostras em duas banheiras, que visualmente pareciam estar em pior estado de alteração e de uma amostra de material esbranquiçado possivelmente produto de alteração.

### 3.2. Análise Química

Foram feitas análises químicas das amostras coletada a fim de se determinar a percentagem de cálcio e magnésio e então classificar o tipo de mármore.

### 3.3. Análise Petrográfica

A análise petrográfica teve o objetivo de identificar as texturas nas amostras das banheiras, bem como verificar as alterações presentes. As amostras foram analisadas através de lâminas em Lupa binocular e Microscópio petrográfico.

### 3.4. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co  $K\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de  $4$  a  $80^\circ 2\theta$ , com detector linear sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

### 3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e Sistema de Energia Dispersiva

O material coletado foi submetido a análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Sistema de Energia Dispersiva (EDS) acoplado.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de Raios-X característicos (Duarte *et al*, 2003).

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Identificação das Patologias

As banheiras estudadas estão situadas em uma área de florestas, nas proximidades da cidade, estando sujeitas aos efeitos climáticos regionais, acentuado pelos efeitos locais resultante da alta umidade, dos poluentes atmosféricos, chuvas ácidas entre outros. Todos estes processos intempéricos acabam por fim arruinando as peças ali presentes, principalmente como perda de material rochoso, mudança na coloração (manchamento e descoloração), depósito, desintegração e fissuras. Na figura 4.1 observa-se a deterioração por solubilidade em ácidos naturais ou artificiais, que com o tempo afetam a estética da peça.



Figura 4.1: Perda de massa rochosa devido à dissolução em meio ambiente quimicamente agressivo.

As modificações na coloração podem estar relacionadas à precipitação de hidróxidos de ferro e/ou de cimento carbonático hidratado; à deposição de sujeiras na superfície – ocasionando a aparência amarelada e encardida – ou mesmo à percolação da água da chuva na maior parte das vezes com  $CO_2$  diluído. Observa-se também

mudança na cor causada pela presença superficial de plantas aéreas e microorganismos (Figura 4.2). As plantas aéreas e os microorganismos possuem cor verde, mas com sua morte adquirem cor preta (Philipp & Benedetti, 2007).



Figura 4.2: Manchas causando a modificação da coloração.

A presença de trinca e fraturas pode estar associada a diversos fatores, como a falta de cuidado dos usuários do parque que entram em contato com as peças de maneira inadequada, ao elevado índice de dilatação térmica devido à exposição a amplas variações térmicas, ou mesmo a baixa resistência ao impacto devido ao tráfego de veículos no local. (Figura 4.3)



Figura 4.3: Fissuras e fraturas encontradas nas banheiras

Observou-se localmente a precipitação de material esbranquiçado, possivelmente resultante da solubilização do carbonato (Figura 4.4). Este material também aparece preenchendo pequenas fraturas.



Figura 4.4: Deposição de material devido à solubilização.

#### 4.2. Análise Química

Os resultados da análise química demonstraram a predominância na percentagem de cálcio sobre o magnésio caracterizando um mármore calcítico. Com relação aos outros elementos analisados pode-se verificar um aumento no percentual de alumínio na amostra de alteração, assim como do magnésio e anidrido silícico. Já para o cálcio, houve uma diminuição na percentagem. Comparando as percentagens dos elementos estudados da amostra da banheira 1 e 2 temos valores aproximados, tanto para cálcio, como para magnésio que são elementos dos minerais, calcita e dolomita, constituintes do mármore (Tabela 4.2).

Segundo Lazzarini & Tabasso (1986) ambos minerais se caracterizam por apresentar baixa estabilidade em condições intempéricas, principalmente em presença de água. O íon  $\text{CO}_3^{-2}$  é muito instável em presença do íon

H<sup>+</sup> (Philipp & Benedetti, 2007). A calcita, a temperatura ambiente, é pouco solúvel na água pura, mas quando em contato com anidrido carbônico dissolvido em água torna-se muito solúvel. A dolomita também é solúvel em água carbônica, mesmo que menor quantidade. Este fato pode explicar a diminuição da percentagem de Cálcio na amostra de alteração.

Tabela 4.2: Percentagem de Al, Ca, Mg e Si

Amostras	Al	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>
Banheira				
1	0,16	37,8	0,42	2,9
Banheira				
2	0,94	34,3	0,77	0,90
Alteração	16,8	24,6	8,7	14,9

#### 4.3. Análise Petrográfica

As banheiras são feitas de mármore branco, com alguns veios acinzentados com tamanho variando de alguns milímetros a 1 centímetro. Localmente ocorrem fissuras preenchidas por veios de carbonato de pequenas espessuras e limites curvilíneos (Figura 4.5).

Microscopicamente as duas banheiras estudadas correspondem a mármore calcíticos, textura granoblástica poligonal média a grossa, o tamanho dos cristais variam entre 1 a 2 mm, podendo atingir 2 cm (Figura 4.6). Nas duas banheiras a análise petrográfica demonstrou zonas com maior alteração, que são caracterizadas pela recristalização da calcita com cristais idiomórficos de pequeno tamanhos. Nota-se ainda, porções com dissolução dos grãos total ou parcial formando pequenas cavidades.



Figura 4.5: Detalhe de fissuras preenchidas por veios de carbonato.

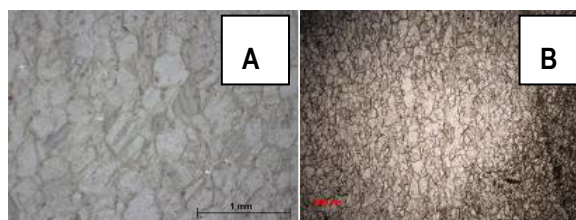


Figura 4.6: Principais características composicionais e texturais do mármore de que é feita a banheira 1. A) Textura geral (lupa binocular); B) Textura geral (microscópio ótico - luz natural).

#### 4.4. Difração de Raios-X

Analisando os difratogramas de Raios-X, observa-se que nas banheiras 1 e 2, os maiores picos de intensidade são oriundos da calcita. Já na amostra recolhida proveniente da alteração, percebe-se que esses picos estão indicando a presença de dolomita e quartzo (Figura 4.7).

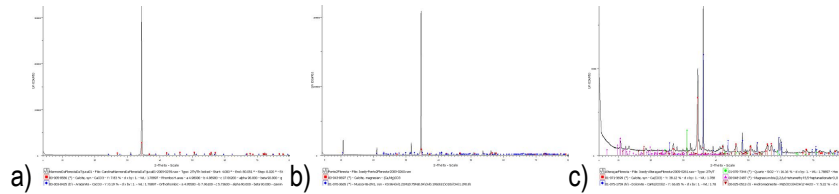


Figura 4.7: Difratograma de Raios-X das amostras das banheiras 1 e 2 e da alteração: a) e b) Presença de picos de intensidade essencialmente de calcita; c) Nota-se com facilidade a diminuição na intensidade do pico da calcita e o surgimento de picos relativos a outros minerais.

A Difração de Raios-X corrobora o que já havia sido observado na análise química: presença quase que exclusiva de calcita nas banheiras 1 e 2, e na alteração, a presença de outros minerais além dos formados por carbonato de cálcio.

#### 4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura e Sistema de Energia Dispersiva

Ao analisar as imagens concedidas pelo MEV, é possível chegar à mesma conclusão que as análises anteriores. Examinando a Figura 4.9, observa-se com clareza a clivagem característica da calcita, assim como os planos extremos dos blastos, distintivos do sistema cristalino romboédrico.

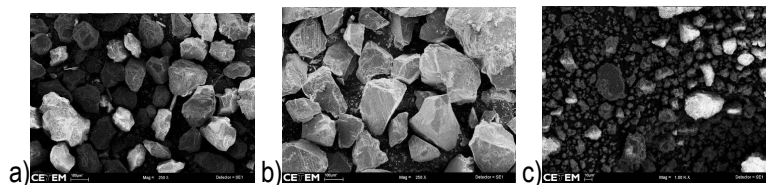


Figura 4.8: Imagens do mármore proveniente das banheiras 1 e 2 e alteração, respectivamente.

Em relação ao material oriundo da alteração, percebe-se, agora sem muita clareza, em alguns grãos, a clivagem da calcita, porém de maneira muito mais difusa do que o visto nas imagens anteriores.

Os dados do EDS mais uma vez corroboram com os resultados anteriores. Na Figura 4.11 observam-se picos de intensidade indicando a existência de calcita tanto no material procedente da banheira 1 quanto da banheira 2 e a presença de outros minerais, quando se concerne o material originário da alteração.

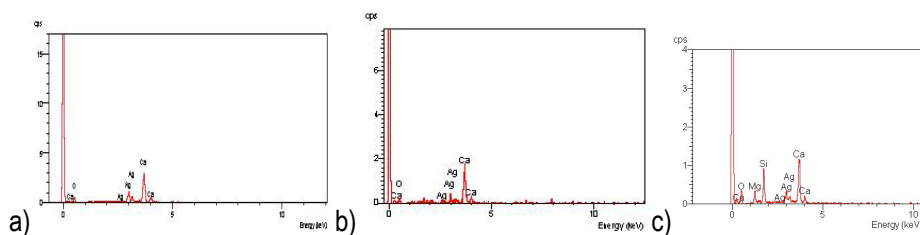


Figura 4.9: Picos de Intensidade na banheira 1 (a) e 2 (b) e alteração (c), respectivamente. Exclui-se a presença da prata para fins de interpretação, pois esta foi usada apenas com a finalidade de metalização do material para que ensaio no MEV fosse possível.

No ensaio de EDS, verificam-se intensidades de outros elementos na Figura 4.9 c) e, tendo como base os ensaios anteriores, pode-se concluir que a alteração das banheiras resultou nos elementos formadores dos minerais quartzo e dolomita, que foram apontados na difração de Raios-X da mesma amostra.

## 5. Conclusões

Pode-se concluir que a deterioração ocorrida nas banheiras de mármore situadas na Floresta da Tijuca, precisamente no Alto da Boa Vista, é resultado da interação entre a rocha e os agentes intempéricos, aliados à má utilização das peças.

As patologias encontradas, associadas à falta de manutenção e de cuidado por parte dos usuários do parque causam fissuras e fraturas e, por conseguinte maior vulnerabilidade nas peças, uma vez que é através destas que acontecem a absorção e percolação de água em seu interior.

É possível concluir também que as zonas de maior alteração nas amostras estudadas são caracterizadas principalmente pela solubilidade da calcita em águas de caráter ácido através de análise petrográfica ratificada pela difração de Raios-X assim como pelo EDS.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pela infra-estrutura concedida e às restauradoras da Amo-Rio.

## 7. Referências Bibliográficas

- DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B.. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v.30(2) p.3-15, 2003
- IBAMA. **Unidade: Parque Nacional da Tijuca**. IBAMA, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/siucweb/mostraUc.php?seqUc=7> Acesso em 28 de abril de 2009.
- LAZZARINI L., TABASSO M.L. **Il Restauro della Pietra**. 1 ed. Padova, CEDAM, 1986. 315p.
- PHILIPP, R. P.; BENEDETTI, V. D. Análise e avaliação da deterioração do revestimento de mármore da cúpula da Catedral Metropolitana de Porto Alegre, RS. **Revista Brasileira de Geociências**. V.37(4) p.650-659, dezembro de 2007
- REED, S. J. B. 1996. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**, New York, Cambridge University Press. 201 p.