

Colar e conservar pedra – o caso de estudo do menir da Meada

Cristina Barrocas Dias¹⁻³, Ana Manhita^{1,3}

¹Laboratório HERCULES, Universidade de Évora

²Departamento de Química e Bioquímica, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora

³Laboratório Associado IN2PAST, Universidade de Évora

Resumo

A consolidação do menir da Meada há 30 anos foi um feito notável de conservação e restauro. Recorrendo à informação oral dos intervenientes e à análise química de amostras dos materiais usados, bem como de amostras recolhidas no menir, apresentamos uma explicação do ponto de vista químico de como foi possível unir e colocar na posição vertical os dois blocos de granito.

São elencados os potenciais problemas inerentes aos materiais utilizados na consolidação e de que forma esses problemas podem afectar a integridade do menir da Meada.

Introdução

A deterioração da pedra é algo familiar para qualquer pessoa que tenha observado de perto um edifício ou monumento histórico construído com este material. Embora haja monumentos que aparentam resistir bem ao passar dos séculos de exposição às intempéries, todos estão sujeitos a um processo gradual de deterioração induzida por processos naturais e/ou antropogénicos (1,2).

Quando a degradação da pedra é estudada, é frequente encontrar-se uma descrição da situação e história do monumento e, de seguida, ser feita a descrição das propriedades físicas e químicas das pedras utilizadas na sua construção. O estudo físico e químico dos materiais pétreos serve não só para identificar inequivocamente o(s) tipo(s) de pedra, mas também tentar determinar as patologias e a extensão da sua degradação. Com estes estudos é possível identificar quais as medidas de conservação preventiva que podem ser aplicadas para retardar a acção dos agentes responsáveis pela deterioração e, no caso de necessidade de conservação activa, identificar os procedimentos adequados para a consolidação dos materiais pétreos (1,2).

Segundo Delgado Rodrigues, um reconhecido especialista na conservação e restauro de elementos pétreos, "A consolidação de materiais pétreos é uma das tarefas mais delicadas e controversas da prática da conservação. Ela deve ser sempre uma operação de último recurso, tais são os riscos que em regra traz associados. Mas essa operação pode ser necessária quando é indispensável proteger as superfícies de um risco de perda iminente, ou já em fase de perda, ou, ainda, quando a redução da sua capacidade resistente derivada do avanço do estado de degradação do material possa comprometer a segurança estrutural do elemento onde está inserido" (3).

No caso do menir da Meada, a integridade estrutural do monumento estava à partida comprometida, e foi a decisão o repor na posição original que esteve na origem da necessidade de unir os seus fragmentos. Deve ser salientado que quando se faz referência à consolidação de elementos pétreos, normalmente esta não é feita para elementos com as dimensões dos fragmentos do menir da Meada, nem com o objectivo que esteve subjacente a esta intervenção.

Pedra e resina: um material composto

A intervenção efectuada no Menir da Meada é um caso absolutamente excepcional de consolidação de elementos pétreos. Foi feita com o saber fazer do Mestre Manuel Graxinha, utilizando conhecimentos empíricos que tinha obtido enquanto trabalhador emigrante. Sem disso ter consciência, Mestre Manuel Graxinha utilizou na consolidação do menir da Meada um geopolímero, que é um tipo de material composto cujas características e vantagens de utilização só muito mais tarde vieram a ser descritas (4,5).

Um material composto resulta da combinação de dois ou mais materiais com características individuais distintas, resultando num produto com efeitos sinérgicos (4,5). Os materiais que se combinam não se dissolvem nem se descaracterizam completamente, e as propriedades do seu conjunto são superiores às de cada componente individual. Um material é a fase contínua (ou matriz) e o outro, ou outros, constituem a fase dispersa (reforço ou carga), obtendo-se, a partir dessa combinação, um novo material com propriedades distintas das fases individuais.

Na consolidação do menir da Meada foi utilizada resina PolyFix (a fase contínua ou matriz, Fig. 1) e o pó do granito porfiróide de grão grosseiro (a fase dispersa ou carga), com que havia sido talhado o menir. A resina PolyFix deverá ser uma resina de tipo epóxico (6,7).

A mistura ou composto foi utilizada tanto na ancoragem do pivot metálico colocado no centro do bloco de pedra, como no preenchimento do espaço entre os blocos de pedra que se pretendiam unir. A mesma técnica foi replicada na fixação das diversas garras de aço que lateralmente amarram as duas porções, assim como na colagem de outras peças de aço que foram introduzidas, diagonalmente, no interior da parte inferior com o fim de estabilizar a linha de fractura que aí se observava. A razão entre a quantidade de resina e pó de pedra utilizado não foi sempre igual, sendo que a mistura usada na ancoragem do pivot metálico e nas peças introduzidas para estabilizar a linha de fractura foi preparada com menos pó de pedra, conseguindo desta forma uma mistura menos viscosa e que penetrou mais facilmente nos poros da pedra, melhorando assim a ancoragem do metal à pedra.

Pode parecer estranho que em todo este processo se utilizem resinas sintéticas, um material orgânico, aparentemente mais frágil, para fortalecer e unir um material inorgânico, aparentemente mais duro e forte como é a pedra. No entanto, as resinas, quando aplicadas em solução de baixa viscosidade, têm a capacidade de penetrar nos poros da pedra (7). O granito porfiróide de grão grosseiro é particularmente poroso e a utilização da resina pode proporcionar uma boa aderência. A utilização de misturas à base de resina permite igualmente à pedra consolidada ter uma capacidade de expansão térmica e elasticidade mais semelhantes aos da pedra não consolidada, e dessa forma evitar tensões internas e melhorar a compatibilidade entre as diferentes partes do objecto pétreo consolidado.

O processo da introdução de um pivot metálico na pedra também não é isento de potenciais problemas, e têm de ser considerados diferentes factores que se prendem com a natureza da pedra e o seu estado de preservação, o tipo de metal usado e a sua dimensão (diâmetro e comprimento), a dimensão do furo na pedra (3,5 ou 10X em relação às dimensões da peça de metal), e o tipo de material utilizado para ancorar o metal à pedra (8).



Figura 2 - Latas de resina PolyFix utilizada na consolidação do Menir da Meada

Análise Química

Foram analisadas, no Laboratório HERCULES, amostras recolhidas na superfície consolidada do menir da Meada, e amostras da resina e endurecedor utilizadas há 30 anos na produção dos geopolímeros. As amostras do menir foram retiradas de duas zonas do geopolímero, uma zona voltada a Sul, que se encontra mais degradada com fissuras, destacamentos e perda de material, e outra zona voltada a Norte, aparentemente menos degradada (Fig. 2).



Figura 2 – Zona de consolidação entre os dois blocos de granito. A superfície voltada a Sul apresenta mais destacamentos e perda de material do que a zona voltada a Norte. A superfície do geopolímero, bem como todo o menir apresentam biocolonização (manchas acastanhadas)

No laboratório as amostras foram analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, com introdução da amostra por pirólise (Py-GC-MS) (9).

Uma microamostra de material com algumas microgramas (amostras da resina, do endurecedor, e do geopolímero retirado do menir) é colocada numa pequena cápsula metálica que é inserida no pirolisador (Py), onde é rapidamente aquecida a 500 °C sob uma atmosfera inerte de hélio. Os gases produzidos neste processo de pirólise são constituídos por uma mistura de compostos químicos, cuja composição depende da natureza química da resina ou geopolímero que lhes deu origem. Os gases são, de seguida, introduzidos numa coluna de cromatografia gasosa (GC) onde se vão separar, e cada um dos compostos químicos vai eluir da coluna a tempos diferentes. Estes compostos, individualmente separados vão, à vez, entrar dentro do equipamento de espectrometria de massa (MS). Este equipamento permite obter o espectro de massa de cada um dos compostos que, à semelhança do nosso cartão de cidadão, é específico para cada um deles e permite inferir a sua natureza química.

Para cada amostra é obtido um cromatograma (Fig. 3 e Fig. 4), e uma lista de compostos que constituíam a mistura dos gases gerada no pirolisador e que foi possível identificar em cada amostra (Tabela 1).

As análises efectuadas à resina e ao endurecedor sugerem que se trata de uma resina de tipo epóxido com um endurecedor à base de anidrido ftálico. Existem, no entanto, muitos picos nos cromatogramas cuja origem não conseguimos atribuir. É muito provável que estes picos correspondam a compostos que são resultado da manipulação destes produtos durante a sua utilização, mas também à degradação que é expectável que tenha ocorrido ao longo de 30 anos.

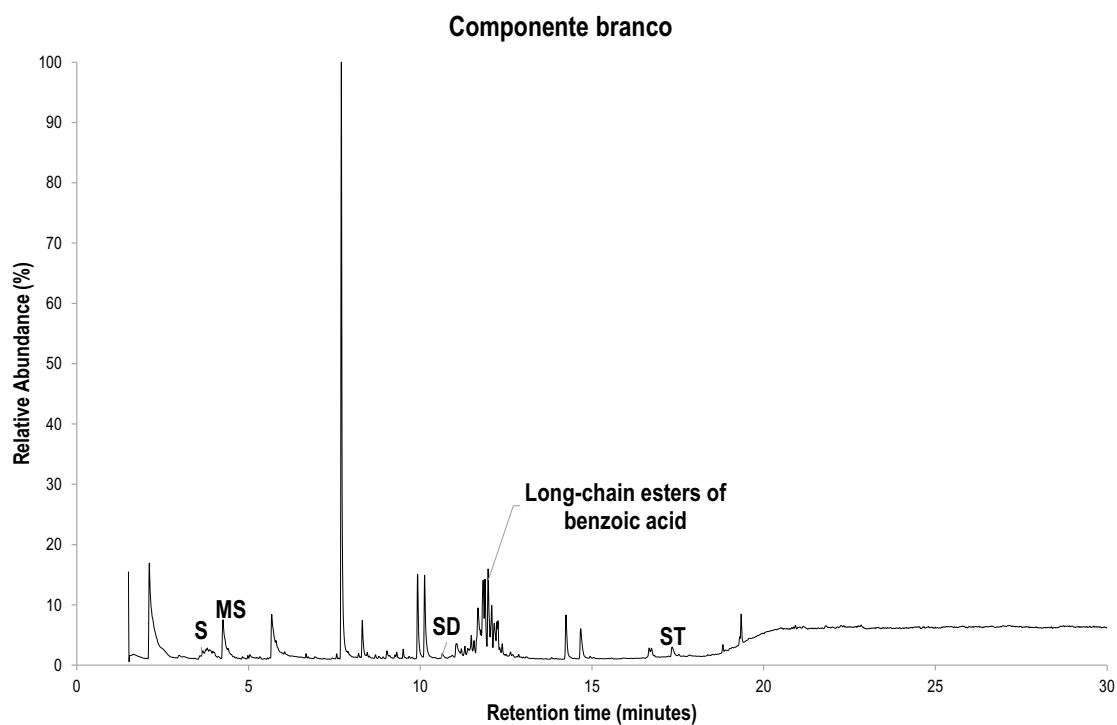
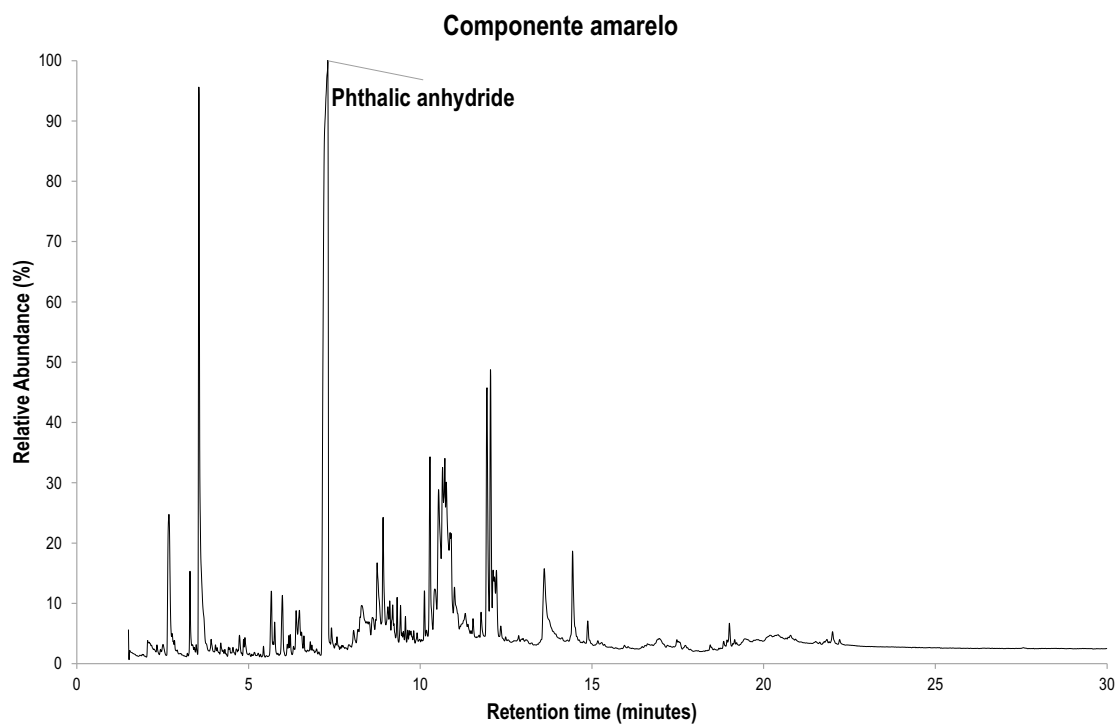
A**B**

Figura 3 – Cromatogramas dos dois componentes utilizados na produção da resina epóxico.
A: Componente branco - Resina. **B:** Componente amarelo - endurecedor

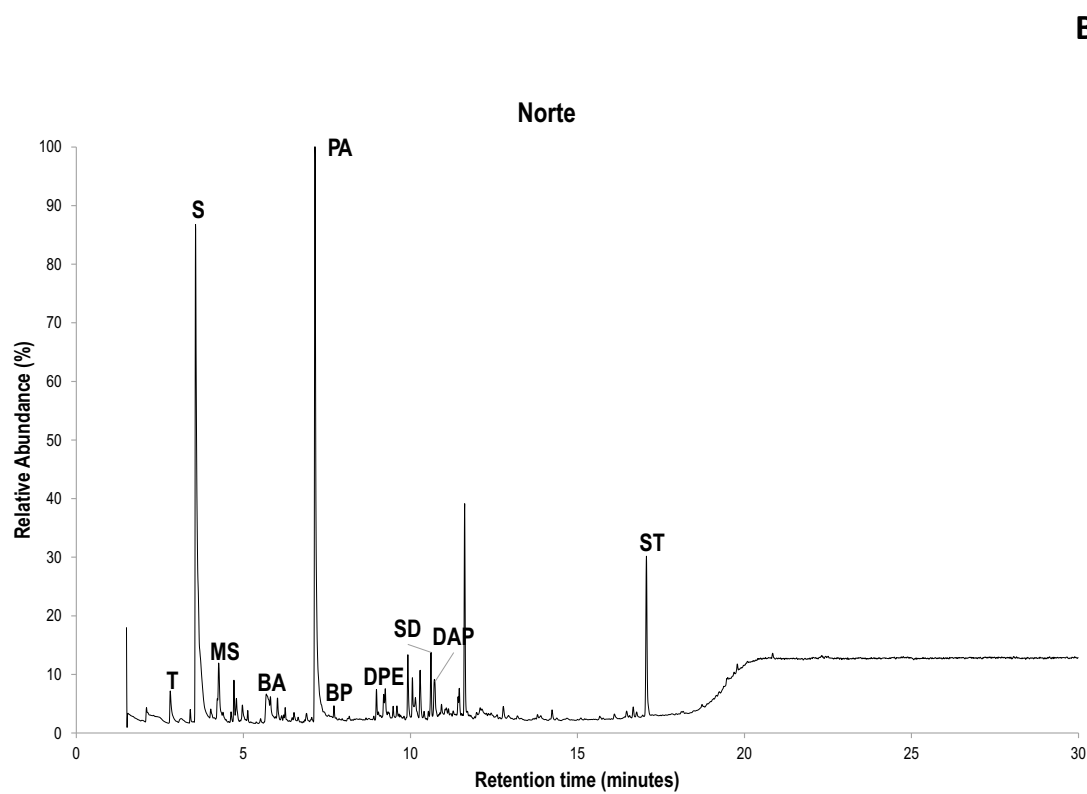
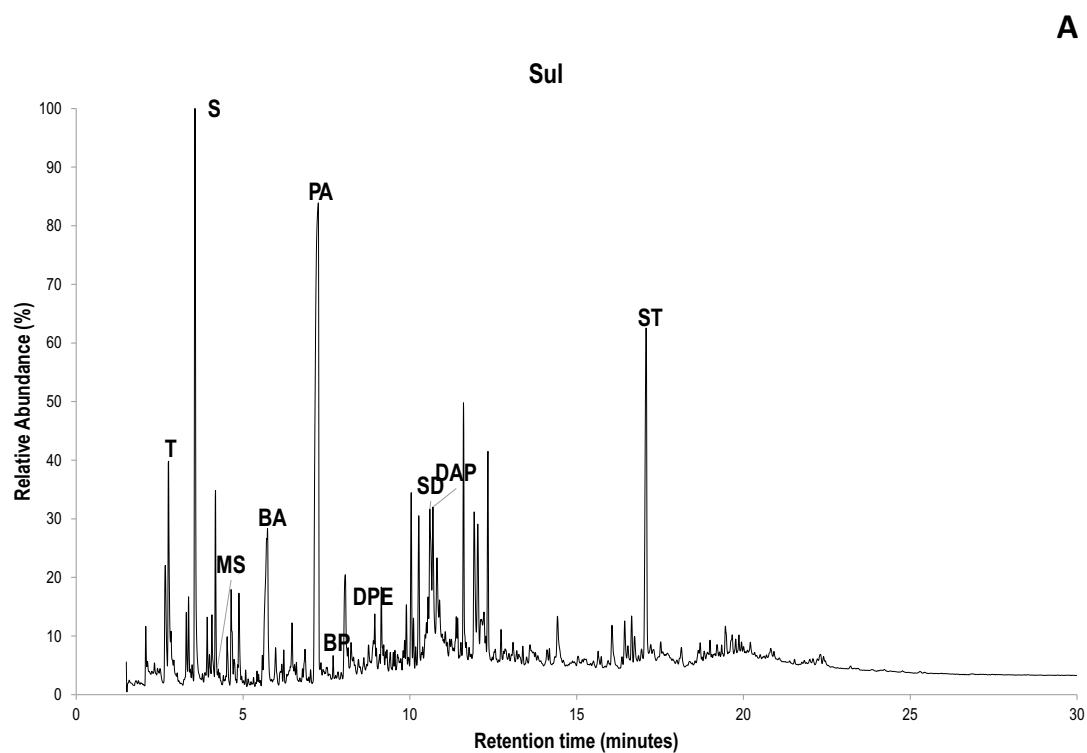


Figura 4 - Cromatogramas de amostras retiradas da zona de união dos blocos de pedra do menir da Meada.
A: Amostra da zona voltada a Sul. **B:** Amostra da zona voltada a Norte

T	toluene
S	styrene
MS	alpha-methylstyrene
BP	biphenyl
BA	benzoic acid
PA	phthalic anhydride
DPE	1,2-diphenylethane
SD	styrene dimer
DAP	diallyl phthalate
ST	styrene trimer

Tabela 1 – Identificação química dos compostos identificados nos cromatogramas das diferentes amostras

Na análise das amostras retiradas do geopolímero, a situação é mais complexa porque, para além dos picos que resultam da presença de resinas epóxi, existem no cromatograma alguns picos de compostos que podem resultar da pirólise de outros tipos de resina (resina alquídica?, resina de poliéster?). Este caso é mais acentuado na amostra que foi retirada da zona voltada a Sul, onde existe um maior número de picos de compostos não identificados como sendo originários da resina epóxi.

Aparentemente, nas etapas finais do processo de consolidação, houve problemas com a obtenção da resina epóxi, havendo necessidade de utilizar misturas de resinas de natureza diferente. A utilização de algumas misturas com diferentes tipos de resinas pode ter resultados positivos, aumentando a estabilidade do produto final (10). No entanto, uma

observação mais cuidada da zona de consolidação do menir, leva-nos a concluir que a degradação da superfície externa do geopolímero é bastante heterogênea, e é provável que a zona mais degradada seja o resultado dessas misturas que, neste caso, resultaram numa perda de estabilidade do produto final.

O geopolímero do menir da Meada - ciência dos materiais

As análises efectuadas indicam a resina epóxi foi maioritariamente utilizada como matriz do geopolímero usado na consolidação do menir da Meada.

As resinas epóxi são polímeros termorrígidos, altamente reticulados e de alto desempenho, que contêm pelo menos dois grupos epóxi terminais na molécula. As resinas epóxi são preparadas a partir de dois componentes: a resina e um endurecedor que vai provocar a reação de polimerização. Existem vários tipos de endurecedores, mas todos têm a função de reagir com o grupo epóxi terminal da resina e formar um material polimérico e reticulado (6).

As condições em que ocorre polimerização, e em particular a temperatura e a humidade, têm uma enorme influência nas propriedades finais do material. Durante a cura, a resina passa do estado líquido, a gel, e finalmente ao estado sólido (7).

Os geopolímeros têm uma estrutura tridimensional amorfa, sendo no caso do menir da Meada, formado pela junção da resina epóxi (matriz) e das partículas do granito (carga), sendo que estas vão interagir com o material orgânico polimérico que se vai formar durante o endurecimento da resina, melhorando as propriedades físicas e mecânicas do produto final (4,5).

A razão de matriz/carga (peso/peso) é muito importante para as propriedades do geopolímero resultante (4,5). No caso do menir da Meada sabemos que foram usados dois tipos de geopolímero: aquele usado na ancoragem da barra metálica e na aplicação das garras e peças de aço na diagonal, que levou menos e partículas mais finas de granito, o que resultou numa mistura ser mais fluida e com maior capacidade de preencher os furos feitos na pedra; e aquele utilizado no preenchimento do espaço entre os blocos de pedra a unir, e que foi produzido com mais quantidade e partículas com maiores dimensões de granito, tentando assim mimetizar o granito porfiroide de grão grosseiro do menir.

A ligação do geopolímero à pedra é muito importante para o sucesso do processo de consolidação. Esta ligação é feita através de um conjunto de ligações de natureza química e natureza mecânica, sendo importante manter a superfície rugosa das superfícies da pedra quando da aplicação do geopolímero (7,11).

Degradação dos geopolímeros

A acção do calor, da luz, do ar e da água estão entre os factores que mais estão na base da degradação dos polímeros (12, 13). Deve também ser referida a contribuição da contaminação microbiológica na degradação do geopolímero. A colonização biológica dos geopolímeros pode ser bastante variada, sendo muito influenciada pelas condições climáticas.

A luz ultravioleta (UV), especialmente na ordem dos 250-400 nm vai quebrar ligações Carbono-Carbono e Carbono-Oxigénio da resina de epóxi, que são particularmente sensíveis à radiação com este comprimento de onda (14). O processo envolve a formação de radicais livres e é uma reacção química que se vai autopropagar, *i.e.*, uma vez formados os radicais livres, estes são muito reactivos e podem propagar a reacção através da formação de novos radicais livres sem a necessidade da fonte externa de energia. O resultado deste processo de fotodegradação é a fragmentação do geopolímero e a possibilidade de quebra e perda de adesão.

A acção da água e dos ciclos de calor e frio no geopolímero podem resultar também na sua fissura e na possibilidade da perda de adesão (12, 13). A água e as alterações de temperatura podem provocar ciclos de alteração de volume do polímero na zona de contacto com a pedra original, contribuindo assim para o destacamento do geopolímero. O aumento do teor de humidade no geopolímero contribui para a ocorrência de reacções de hidrólise, que resultam na quebra das cadeias do polímero, o que diminui a sua reticulação e o torna menos resistente a outros agentes, por exemplo, à luz ou à degradação microbiológica.

Os microorganismos (bactérias e fungos) que podem colonizar a superfície do geopolímero segregam para o exterior enzimas que vão quebrar as cadeias do polímero. As moléculas mais pequenas do polímero vão poder ser utilizadas como alimento pelos microorganismos. Esta biodegradação é muito dependente das condições climáticas que vão influenciar o tipo de colónias de microorganismos que se vão instalar no geopolímero.

A biocolonização por líquenes também é muito frequente nas superfícies de pedra (12). Um líquene é um organismo composto que resulta de uma relação de mutualismo entre algas ou cianobactérias que vivem entre os filamentos de várias espécies de fungos. Os líquenes libertam ácidos que podem reagir com a parte polimérica e com a pedra do geopolímero. Estas reacções vão fragilizar o geopolímero, podendo levar à sua descamação.



Figura 3 – Menir da Meada e zona envolvente

Notas finais

As análises efectuadas vieram confirmar a inovação introduzida pelo Mestre Manuel Graxinha na consolidação do menir da Meada, com a utilização de misturas de resina epóxi com o pó da pedra do menir. O material compósito produzido, que umas décadas mais tarde será denominado de geopolímero, esteve na base do sucesso da união dos enormes blocos de granito.

A degradação observada na zona de junção dos blocos de pedra resulta da ação combinada da luz, temperatura, humidade e biocolonização na parte orgânica (resina) e inorgânica (granito) que constituem o geopolímero. É muito provável que as zonas onde a fissura e descamação são mais severas sejam aquelas onde, há 30 anos, foi feito um remedeio. Face à dificuldade em obter a resina PolyFix, e também devido ao seu elevado preço, na fase final de regularização das superfícies onde houve intervenção foi utilizada outra marca de resina, mais fácil de encontrar no mercado e substancialmente

mais barata. Pelos mesmos motivos, mas especialmente pelo custo das resinas, não foram preenchidas e colmatadas as pequenas descamações da rocha nas zonas adjacentes à zona onde se interveio. Hoje essas zonas estão mais fragilizadas e a pedir uma nova consolidação. Coisa pouca, nas palavras do Mestre que hoje, ao observar as áreas degradadas, rapidamente propôs que a solução seria aplicar nas lacunas o mesmo geopolímero fluido (obtido utilizando pouca quantidade da pedra finamente moída).



Figura 4 – Mestre Manuel Graxinha junto do Menir da Meada

Toda a experiência e o saber-fazer do Mestre foram essenciais para que todo o processo da consolidação do menir da Meada tenha sido um sucesso que hoje, passados 30 anos, aqui viemos celebrar. Talvez esse saber-fazer ainda possa vir a ser utilizado para o manter de pé durante muitos mais anos!



Figura 5 – Superfícies do Menir da Meada (Zona voltada a norte e zona voltada a sul)

Bibliografia

- 1 – Price, C. A. "*Stone conservation: an overview of current research*". (1996) Getty Publications (ISBN 0-89236-389-4)
- 2 – Doehne, E.; Price, C. "*Stone conservation: an overview of current research—2nd ed.*" (2010) Getty Publications (ISBN 978-1-60606-046-9)
- 3 – Rodrigues, D. "*Conservação da Pedra no LNEC. Aportamentos de Uma História com Três Décadas*". (2003), pp. 29-49, Livro de Actas do 3.º ENCORE - Encontro sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios
- 4 – Xiong, G., Guo, X., Zhang, H. "*Preparation of epoxy resin-geopolymer (ERG) for repairing and the microstructures of the new-to-old interface*". Composites Part B 259 (2023) 110731. (doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110731)
- 5 – Maluga, R., Kumar, M. S., Pati, P. R., Kumar, S.R. "*Physical, Mechanical and Wear Characterization of Epoxy Composites reinforced With Granite/Marble powder*". Materials Today: Proceedings (2023) article in press (doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.045)
- 6 – Ellis, B. "*Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins*" (1993) pp 1-36, in Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Ed. B. Ellis. Springer Dordrecht. (ISBN 978-0-7514-0095-3)
- 7 – Shundo, A., Yamamoto, S., Tanaka, K. "*Network Formation and Physical Properties of Epoxy Resins for Future Practical Applications*" JACS Au (2022) 1522–1542. (doi.org/10.1021/jacsau.2c00120)8 – Contrafatto, L., Cosenza, R. "*Behaviour of post-installed adhesive anchors in natural stone*" Construction and Building Materials (2014) 355–369. (doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.099)
- 9 – Shin, T., Hajime, O., Chuichi, W. "*Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*" (2011) Elsevier B.V. (ISBN: 978-0-444-53892-5)
- 10 – N., Yahya, R., Neon Gan, S., Sonsudin, F. "*Curing of epoxy/alkyd blends in self-healing coating*" High Performance Polymers (2018) 1–7. (doi.org/10.1177/0954008318784635)
- 11 – Xiong, G., Guo, X., Zhan, H. "*Preparation of epoxy resin-geopolymer (ERG) for repairing and the microstructures of the new-to-old interface*" Composites Part B (2023) 110731 (doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110731)
- 12 – Selwitz, C. "*Epoxy Resins in Stone Conservation*" (1992) Getty Publications. ISBN 0-89236-238-3
- 13 – Kojnoková, T., Nový, F., Markovicová, L. "*The Study of Chemical and Thermal Influences of the Environment on the Degradation of Mechanical Properties of Carbon Composite with Epoxy Resin*" Polymers (2022) 3245 doi.org/10.3390/polym14163245
- 14 – Al-Turaif, H. A. "*Surface morphology and chemistry of epoxy-based coatings after exposure to ultraviolet radiation*" Progress in Organic Coatings(2013) 677– 681 doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.12.010

