

Remoção de óxidos de ferro de uma fonte ornamental quinhentista pertencente à Quinta da Cardiga (Torres Novas, Portugal)

NUNO PEREIRA^{1*}
MARCO ROCHA¹
MANUEL ROSA^{1,2}
FERNANDO COSTA^{1,2}

1. Instituto Politécnico de Tomar, Estrada da Serra, 2300-313 Tomar, Portugal

2. Techn&Art – Centro de Tecnologia, Restauro e Valorização das Artes, Instituto Politécnico de Tomar, Estrada da Serra, 2300-313 Tomar, Portugal

* nunomonteiropereira@gmail.com

Removal of iron oxides from a sixteenth century ornamental fountain belonging to Quinta da Cardiga (Torres Novas, Portugal)

Resumo

A fonte ornamental em mármore e brecha, atualmente em processo de restauro, é uma obra quinhentista italiana integrada no Palácio da Cardiga (Torres Novas, Portugal). Nas ligações entre os vários elementos constituintes encontravam-se inseridos espigões em ferro num estado de corrosão avançado, originando intensas manchas de óxidos metálicos na superfície pétreo, suspeitando-se que esses óxidos poderiam ter migrado em profundidade através da estrutura porosa do material. Perante isso, foram efetuados ensaios, recorrendo a leituras espectrofotométricas no espaço CIELAB, com ditionito de sódio e citrato de amónio. O ditionito de sódio revelou exercer uma ação de limpeza substancialmente superior à do citrato de amónio. Após a finalização do tratamento com o quelante que demonstrou maior eficiência nos ensaios, procedeu-se a uma verificação da sua ação abaixo da superfície do mármore. Constatou-se que a cerca de 1 mm de profundidade o material continuava contaminado sendo o contraste de cor com a superfície tratada bastante evidente.

Abstract

The ornamental fountain in marble and breccia is a 16th century Italian work integrated in the small courtyard of the Cardiga Palace (Torres Novas, Portugal) currently in restoration process. The iron spikes used to connect the constituent elements were corroded and contaminating the base stone elements surfaces with intense stains of metallic oxides. There was a suspicion that, apart the surface, these oxides could have migrated in depth through the porous structure of the material. The performance of the iron oxides removal tests was evaluated using optical measurements in the CIELAB color space after each chelant application. Sodium dithionite was found to exert a substantially higher cleaning action than ammonium citrate. After finishing the treatment with the most efficient chelant, the chelating action was verified below the surface of the marble. It was found that at the depth of 1 mm the material remained contaminated with iron oxides, with an evident color contrast with a treated surface

PALAVRAS CHAVE

Conservação
Restauro
Mármore
Quelantes
Espectrofotometria

KEYWORDS

Conservation
Restoration
Marble
Chelants
Spectrophotometry

Introdução

A fonte ornamental em mármore e brecha (Figura 1) é uma obra quinhentista italiana [1] que integra atualmente o pátio pequeno do Palácio da Cardiga, em Torres Novas, classificado como imóvel de interesse público desde 1952 [2].

A referida fonte encontra-se implantada ao ar livre. Como tal, para além do contacto com água inerente à sua tipologia, o material constituinte tem estado sujeito a amplitudes térmicas cíclicas, bem como a outros agentes de degradação, quer ambientais quer estruturais, de que resultaram danos particularmente comprometedores para a sua conservação. A necessária intervenção de conservação e restauro obrigou à desmontagem e transporte do bem artístico para laboratório.

Nas ligações entre os vários elementos constituintes foram inseridos espigões em ferro, os quais se encontravam num estado de corrosão avançado. A implementação desses espigões foi provavelmente feita aquando da remontagem da fonte na Cardiga, que terá ocorrido há cerca de um século, altura em que Luís Sommer, antigo proprietário, adquiriu vários bens culturais em Itália [3]. Praticamente todos os elementos que comportavam os espigões encontram-se fraturados, fraturas essas que irradiam dos respetivos orifícios. A par disso, os produtos da corrosão do ferro originaram manchas densas, de cor castanha escura, nas imediações dos locais onde os espigões se encontravam.

Para uma mancha de ferro se formar é necessário existir uma fonte de ferro e humidade suficiente para a corroer. Isso ocorre quando o ferro está em contacto com água ou quando a humidade relativa ultrapassa os 65 % [4]. Quando o ferro corrói, formam-se iões de ferro(II) que se difundem através da água, causando a mancha por precipitação. Precipitam como hidróxido de ferro(II), um material branco ou incolor, que na presença de oxigénio é prontamente oxidado a um dos óxidos de hidróxido de ferro(III) [4]. Esses oxi-hidróxidos de ferro são muito estáveis e pouco solúveis [5-6], com tendência a concentrarem-se mais à superfície do material pétreo e menos em profundidade [7]. Todavia, apesar da baixa solubilidade, é possível que se tenha processado uma migração para zonas mais internas do material, devido às condições ambientais já referidas, ao longo período de exposição ao ferro oxidado e ao mau estado de conservação do substrato pétreo.

O projeto de conservação e restauro para a fonte previa a sua remontagem no local onde se encontrava, bem como a reposição da funcionalidade do respetivo sistema hidráulico. A maioria das áreas manchadas, que resultaram do contacto entre o material pétreo e os espigões oxidados, voltaram a ficar ocultas após a colagem dos fragmentos, não representando, assim, distúrbios de ordem estética significativos. Contudo, o restabelecimento do contacto permanente com a água deverá promover a continuidade da migração dos óxidos concentrados nas zonas mencionadas



Figura 1. Fonte ornamental em mármore e brecha localizada no pátio pequeno do palácio da Cardiga.

e sua readsorção pelo material pétreo. As marcas existentes em vários elementos da fonte confirmaram, desde logo, a ocorrência desse fenómeno, uma vez que se observaram manchas mais esbatidas e extensas em superfícies não expostas ao contacto direto com os espigões. As manchas também podem resultar em danos físicos na pedra, tais como fissuras, que surgem como resultado da expansão do volume dos minerais oxidados e hidratados [7]. A remoção desses óxidos constituiu, portanto, um ato de elemental prudência, tendo em conta a fragilidade do material e a necessidade de prolongar no tempo os efeitos da intervenção.

As intervenções no património histórico devem pautar-se pela tomada de decisões metódicas, criteriosas e cientificamente avaliadas. A tipologia da rocha, o seu estado de conservação e as possíveis interações de produtos químicos com o material constituinte são alguns dos fatores condicionantes da definição dos procedimentos. Com efeito, a utilização de determinados quelantes em rochas carbonatadas pode ser inadequada ou implicar cuidados específicos, devido à sua afinidade com os iões cálcio. O ditionito de sódio e o citrato de amónio estão referenciados como eficazes na remoção de manchas de óxidos de ferro da superfície do mármore [6, 8], sendo dos que menos interferem com a sua constituição. Ainda assim, podem provocar danos, mesmo que pouco significativos.

O uso mais comum do ditionito de sódio (doravante DTS) em conservação e restauro é como agente redutor, na remoção de manchas de ferro em materiais orgânicos e inorgânicos [4]. A remoção dos óxidos pode ser conseguida usando apenas DTS em solução. Contudo, é recomendada a mistura de um complexante que se ligue aos iões de ferro(II), evitando a sua reprecipitação causada pela oxidação [4-6]. Importa referir, no entanto, que existe a possibilidade de esse tipo de compostos causarem danos no substrato do material, formando complexos solúveis com outros iões que não sejam ferro [4].

Relativamente ao citrato de amónio (doravante CTA), a sua utilização na limpeza de materiais pétreos é bastante recente. A eficiência do CTA como agente de limpeza relaciona-se com a sua capacidade para se associar a vários metais e formar complexos estáveis, frequentemente solúveis em água. O ferro(III) é prontamente complexado por iões de citrato; todavia, tem também propriedades quelantes perante iões cálcio, podendo formar complexos de citrato de cálcio, o que torna o seu uso nas rochas carbonatadas sujeito a cautela [8].

A dissolução da calcite, após a exposição aos quelantes, ocorre sobretudo no período inicial de contacto e tende para valores nulos com o decorrer do tempo [5-6]. A eventual necessidade de efetuar repetidas aplicações resulta também na repetição desse efeito indesejável. Torna-se assim importante reduzir o número de aplicações, uma vez que o prolongamento no tempo de cada aplicação não acarreta mais danos.

A monitorização dos efeitos dos tratamentos com as soluções quelantes pode ser efetuada espectrofotometricamente

através de leituras no espaço CIELAB. Este derivou de uma transformação matemática do espaço CIEXYZ. O objetivo foi criar um espaço de cor linear em que a distância entre os pontos que definem as cores individuais seja proporcional à diferença perceptual entre elas. Assim, qualquer cor pode ser caracterizada por coordenadas que traduzem a sua luminosidade, tonalidade e saturação. As coordenadas em L^* indicam a luminosidade, do preto (0) ao branco (100), as coordenadas em a^* indicam a gama de cor que vai do verde (-128) ao vermelho (+127) e as coordenadas em b^* indicam a gama de cor que vai do azul (-128) ao amarelo (+127) [9]. Tal como descrito matematicamente através da Equação (1), a variação de cor (ΔE) é definida pela comparação numérica entre a amostra e o padrão, ou seja, indica as diferenças absolutas entre as coordenadas.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Os valores ΔE são sempre positivos. Perante valores ΔE entre 0 e 1, a variação de cor não é perceptível ao olho humano; valores ΔE superiores a 5 indicam que o observador consegue visualizar duas cores distintas [9].

Antes de se iniciarem os ensaios, foram estabelecidas algumas diretrizes prévias:

- As experiências incidiram sobre um bem cultural com relevância histórica, artística e patrimonial, pelo que nenhuma ação deveria comprometer de forma alguma esses valores. Esse princípio deveria sobrepor-se aos processos metodológicos necessários para a obtenção de resultados experimentais, caso os mesmos representassem algum risco considerável para a conservação do bem cultural.
- O mau estado de conservação do material podia favorecer a ocorrência de fenómenos inesperados durante os procedimentos, relativamente aos quais não podíamos avaliar os riscos, por não se ter tido conhecimento de estudos relacionados com a remoção de óxidos efetuados sob as mesmas condições. A maioria dos estudos disponíveis acerca da matéria foram efetuados sob amostras de material em bom estado de conservação, por vezes manchadas artificialmente com ferro [5], ou sobre amostras moídas e misturadas com hidróxido de ferro [6]. Por esse motivo, utilizaram-se formulações químicas e métodos de aplicação já estudados e descritos como menos nocivos, mesmo que tal implicasse uma eficácia de limpeza inferior.

Ensaio espectrofotométrico no espaço CIELAB

Dada a aparente migração dos óxidos em profundidade, julgou-se provável ser necessário um elevado número de

aplicações até se obterem resultados satisfatórios. Perante essas circunstâncias, foi necessário avaliar qual dos quelantes seria mais eficaz na remoção das manchas de óxidos de ferro, de forma a limitar ao mínimo o número de contactos do substrato pétreo com o composto quelante. Essa avaliação foi efetuada através da determinação da variação de cor no sistema CIELAB.

Os exames incidiram sobre dois grupos, cada um constituído por quatro manchas de óxidos, localizadas nas proximidades das superfícies que formavam os orifícios onde se encontravam alojados os espigões de ferro oxidados. A distribuição das amostras pelos dois grupos foi efetuada de forma a existir equilíbrio entre ambos no que respeita à intensidade da cor das manchas e à tipologia da superfície. Num grupo (DTS) foi testada uma solução de ditionito de sódio, no outro grupo (CTA) uma solução de citrato de amónio. A cor da pedra não manchada foi tomada como referência para monitorizar a progressão da remoção dos óxidos ao longo de três aplicações dos agentes quelantes.

As características das superfícies manchadas impuseram algumas limitações à amostragem. As manchas mais intensas localizavam-se em faces de fratura, nas áreas que formavam os orifícios. A irregularidade dessas áreas podia impedir o equipamento de nos fornecer leituras fidedignas. Por esse motivo, foram selecionadas manchas que apresentavam superfícies mais planas, nas proximidades das áreas mencionadas, as quais se encontravam forçosamente menos contaminadas. A falta de homogeneidade da cor dessas manchas e a necessidade de se efetuarem várias leituras à medida que o tratamento avançava levantam outra problemática: os pontos exatos de medição, após cada aplicação de agente quelante, deveriam ser os mesmos. Esse procedimento foi de difícil reprodução e as diferenças no local exato de leitura poderiam ter impacto nos valores de ΔE calculados.

Como já referido, após se efetuarem as leituras espectrofotométricas, pretendeu-se determinar os valores ΔE das superfícies manchadas com óxidos de ferro relativamente a uma superfície não manchada. Pelos motivos acima mencionados, foram efetuadas nove leituras em cada área de teste, para a obtenção de um valor médio para as coordenadas L^* , a^* e b^* antes do tratamento (MI), após cada uma das etapas de aplicação dos dois quelantes mencionados (M1, M2 e M3), e numa superfície não manchada (MB). Pretendeu-se que este procedimento e o cálculo do valor médio das leituras contrariasse eventuais diferenças causadas pela dificuldade da leitura exatamente nos mesmos pontos.

Assim, em cada amostra foi definido um ponto e tomado como referência para as leituras das coordenadas L^* , a^* e b^* numa área delimitada da mancha. As leituras foram efetuadas de modo a que a área analisada pelo equipamento abrangesse sempre o ponto de referência pré-definido. Os valores de cada coordenada, resultantes

da média aritmética obtida nas nove leituras efetuadas antes da aplicação dos agentes quelantes, representam a cor inicial das superfícies submetidas aos exames. Em cada mancha foram também efetuadas leituras após cada etapa de tratamento, cujos valores foram obtidos de forma similar e representam a cor das mencionadas superfícies após cada aplicação dos produtos. Uma superfície isenta de manchas de óxidos de ferro foi também sujeita a leituras, de acordo com o mesmo procedimento. Essas leituras foram efetuadas após limpeza da sujidade superficial e desinfestação biológica do material pétreo.

Foram então calculados os valores ΔE (Tabela 1) entre a cor da pedra não manchada e a cor de cada mancha antes do tratamento (RB) e os valores ΔE entre a cor da pedra não manchada e a cor das manchas após cada ciclo de tratamento (R1, R2 e R3).

Tabela 1. Valores de ΔE entre a cor da pedra não manchada e a cor de cada mancha antes do tratamento (RB) e entre a cor da pedra não manchada e a cor das manchas após cada ciclo de tratamento (R1, R2 e R3).

Amostra	RB	R1	R2	R3
DTS1	33,66	23,04	21,67	13,93
DTS2	44,79	40,57	36,02	26,26
DTS3	34,65	31,66	21,39	12,78
DTS4	22,84	20,55	9,74	5,44
CTA1	31,19	27,01	26,92	26,02
CTA2	33,03	28,72	26,29	24,07
CTA3	41,63	41,13	37,90	35,22
CTA4	30,49	12,45	12,08	9,49

Posteriormente, relacionou-se o valor RB com o valor R3. Essa análise permitiu avaliar a progressão da remoção superficial dos óxidos de ferro entre aplicações de ambos os quelantes, bem como estabelecer uma relação entre essa progressão e a intensidade inicial da mancha.

Os valores de RB, R1, R2 e R3 foram calculados com recurso às Equações (2) e (3) (com $i = 1, 2$ e 3):

$$RB = \sqrt{(L_{MB}^* - L_{MI}^*)^2 + (a_{MB}^* - a_{MI}^*)^2 + (b_{MB}^* - b_{MI}^*)^2} \quad (2)$$

$$Ri = \sqrt{(L_{MB}^* - L_{Mi}^*)^2 + (a_{MB}^* - a_{Mi}^*)^2 + (b_{MB}^* - b_{Mi}^*)^2} \quad (3)$$

Os ensaios foram realizados com um espectrómetro CM 700D da Konica Minolta, com as seguintes condições operatórias: iluminação di/8°, área com 6 mm de diâmetro; observação a 10°; iluminante D65; componente especular incluída (SCI).

Preparação e aplicação das soluções dos agentes quelantes

A ferrugem, como é vulgarmente conhecida, consiste numa variedade de oxi-hidróxidos de ferro(III) ou óxidos hidratados de alta estabilidade e baixa solubilidade [5]. A solubilização dos compostos de ferro(III) é facilitada em meios ácidos. No entanto, soluções com pH baixo são muito prejudiciais para as rochas carbonatadas. Portanto, manter um pH apropriado é fundamental para preservar o material calcário. Para além disso, muitos agentes quelantes são instáveis em baixos valores de pH. Por outro lado, em valores de pH elevado, os metais tendem a formar hidróxidos insolúveis, que são menos acessíveis aos agentes quelantes [4, 6]. Soluções com pH próximo de neutro (entre 5 e 8) são preferíveis para tratar bens do património cultural [4].

Os métodos atuais para a limpeza de óxidos envolvem a aplicação de diferentes agentes redutores e agentes ligantes ou complexantes [5]. Os agentes redutores são capazes de reduzir quimicamente as manchas de ferro(III) para ferro(II), muito mais solúvel. Os agentes complexantes são compostos que podem reagir com iões metálicos para formar compostos de coordenação [4, 6].

O ião ditonito reage facilmente com a água, mesmo na ausência de oxigénio atmosférico, decompondo-se em várias espécies que contêm enxofre. Para além disso, essas novas espécies podem reagir com os iões ditonito que restam na solução, empobrecendo ainda mais a concentração dos mesmos [4]. A aplicação de soluções pobres em agente redutor compromete, como é expectável, a sua eficácia de limpeza, o que pode originar a necessidade de repetir mais vezes o tratamento, sujeitando assim o substrato pétreo a agressões desnecessárias.

Uma solução recém-preparada de DTS deve ser incolor e ter um pH próximo de neutro. A agitação rápida da solução deve ser evitada. Se apresentar coloração e acidez, tal significa que o DTS se decompôs. A decomposição do ião ditonito, incolor, confere uma cor amarelada ou alaranjada às soluções de DTS, por causa da formação de compostos com o enxofre elementar e iões polissulfureto, e faz com que o valor de pH diminua e acelere ainda mais a reação. Esses produtos de decomposição podem reagir com os iões de ferro, precipitando-se outros produtos de corrosão muito mais difíceis de dissolver do que a mancha de ferro inicial [4]. Ora, pelos motivos já mencionados, não será de todo conveniente que tal suceda. Será necessário monitorizar o tratamento e remover o produto aplicado ao primeiro sinal de alteração de cor. Acresce que, a decomposição do ião ditonito, para além de implicar e estar relacionada com a descida do pH, é também acelerada em concentrações elevadas, a temperaturas mais altas e por outras espécies com enxofre geradas pelo processo de decomposição. A título de exemplo, a 23 °C, o ião ditonito diminui 50 % da sua concentração em 17 h a pH = 7, em 1,5 h a pH = 6 e em 10 min a pH = 5. Se a temperatura aumentar de 23 °C para 60 °C,

a pH = 6, o período para que a concentração do ião ditonito diminua para metade é de apenas 6 min em vez de 1,5 h [4]. No decurso de um tratamento de conservação e restauro, quando o oxigénio atmosférico está presente, a diminuição da concentração de DTS nas soluções é ainda mais rápida, provocando também a diminuição do pH que, por sua vez, acelera ainda mais a decomposição do ião ditonito.

Os condicionalismos acima descritos, referentes à instabilidade do DTS em solução, podem ser difíceis de controlar em contexto de intervenção de conservação e restauro. Mas, como visto, é fundamental para o sucesso do tratamento e para a salvaguarda da matéria tratada que o produto se encontre em bom estado na altura da aplicação e que assim se mantenha durante o período de contacto necessário para a remoção das manchas de ferro.

Como já referido, a dissolução da calcite após a exposição aos agentes quelantes ocorre sobretudo no período inicial de contacto e tende para valores nulos com o decorrer do tratamento [6, 8]. Ao contrário do que sucede com a repetição de aplicações dos produtos, o prolongamento do tempo de contacto de cada uma delas não resulta num aumento significativo de dissolução do cálcio. Por sua vez, a interação do DTS com o ferro(III) continua a ocorrer por bastante mais tempo [6], embora também diminuindo gradualmente de intensidade.

O DTS altera a cor das manchas de ferro para incolor [4]. Quando o DTS da mistura aplicada na mancha entra em processo de decomposição, a tonalidade que a mesma adquire (cor de ferrugem), e que se vai intensificando, pode ser entendida como resultado da transferência dos óxidos depositados na pedra para a cataplasma, o que não se verifica. Esse facto pode suggestionar erradamente a manutenção do contacto do produto com a superfície pétreo por mais tempo, podendo provocar mais danos no material, uma vez que, como já se referiu, a alteração da cor da mistura implica também a diminuição do valor de pH.

É importante lavar bem as zonas tratadas de forma a remover os compostos solúveis residuais, tais como os iões de ferro(II), os resíduos de DTS e os seus produtos de decomposição, como enxofre. A diminuição da intensidade da cor da mancha ou o seu desaparecimento pode indicar um efeito de limpeza efetivo. No entanto, esse efeito é temporário se os iões de ferro(II), incolores, não forem removidos por lavagem completa. A recoloração ocorre quando os iões ferro(II) restantes passam novamente, por oxidação, a ferro(III) [4]. A utilização de água desionizada no processo de lavagem tende a solubilizar os iões de cálcio, podendo causar danos na superfície pétreo [8]. Será preferível utilizar para o efeito água normal.

As primeiras soluções de DTS preparadas para utilizar nos procedimentos experimentais, com uma concentração de 3,5 % (m/v) em água desionizada, degradaram-se rapidamente no interior dos respetivos recipientes herméticos, antes de qualquer aplicação, adquirindo a coloração amarelada característica.

Num estudo recente, foi usado carbonato de amónio como tampão em soluções com DTS [5]. Com vista a alcançar uma preparação de DTS mais estável, procedeu-se à realização de algumas experiências (não constam deste estudo) para se verificar a interação do carbonato de amónio e do bicarbonato de amónio com o pH das soluções. As soluções DTS a 3,5 % (m/v) apresentavam um valor de pH próximo de neutro (6,6), tal como se pretendia. Ao se adicionar gradualmente (gota a gota) uma solução de bicarbonato de amónio a 15 % (m/v) o valor de pH foi diminuindo. O mesmo sucedeu ao se adicionar uma solução de carbonato de amónio a 15 % (m/v). Quando se adicionou gradualmente carbonato de amónio à solução de DTS que continha bicarbonato, o valor de pH subiu. Interrompeu-se a adição de carbonato de amónio quando a solução atingiu um valor de pH próximo de neutro. A solução resultante permaneceu incolor durante vários dias num recipiente hermético.

A solução de DTS, bicarbonato de amónio e carbonato de amónio, que se manteve em observação, foi aplicada, em forma de gel, numa superfície pétrea e tapada com película de polietileno para minimizar o contacto com o oxigénio atmosférico. Começou a adquirir alguma coloração passadas aproximadamente 24 horas.

O comportamento da solução resultante das experiências acima mencionadas foi considerado adequado, no que respeita à sua estabilidade, para os ensaios de remoção dos óxidos de ferro da fonte ornamental, tendo-se estabelecido a seguinte composição: para 500 ml de solução de DTS a 3,5 % (m/v) adicionaram-se, por esta ordem, 4,5 ml de solução de bicarbonato de amónio a 15 % (m/v) e 4,5 ml de solução de carbonato de amónio a 15 % (m/v).

Neste estudo, optou-se por não se adicionar qualquer agente complexante às soluções. Considerando como agravante as alterações/degradações do mármore que constitui a fonte ornamental, a utilização desses compostos implicaria correr mais riscos, designadamente o de potenciar a ocorrência de danos no material por reação com a calcite.

À quantidade de solução necessária para cada aplicação adicionou-se, como agente gelificante, sílica micronizada. O gel foi aplicado em camadas espessas (aprox. 1 cm) e coberto com película de polietileno. Definiu-se que as cataplasmas permaneceriam sobre as manchas de ferro até que comesçassem a sofrer alterações de cor e de pH (c. de 24 h). Depois da remoção do gel, após cada uma das três aplicações, as amostras foram cuidadosamente escovadas e lavadas com água corrente (água da torneira).

Relativamente ao CTA, num estudo em que se investigou o efeito de soluções do produto em amostras de mármore [8], foi demonstrado que a solubilidade do cálcio aumenta em função da concentração de CTA e do pH das soluções. O aumento da solubilidade do cálcio com concentrações de CTA mais elevadas deve-se à maior disponibilidade de citrato para a formação de complexos de citrato de cálcio. Uma solução de CTA a 5 % dissolve duas vezes mais cálcio do que uma a 2 %. Soluções com pH mais baixo aumentam

também os valores de dissolução de cálcio. A par disso, nesse estudo, foi também demonstrado que várias aplicações de uma solução de CTA podem produzir mais danos do que uma única aplicação com a mesma duração total, ou seja, quatro limpezas sucessivas de um minuto foram mais prejudiciais do que uma única limpeza de quatro minutos. Tal como sucede com as aplicações de DTS, o prolongamento do tempo de contacto de cada aplicação de CTA não resulta num aumento significativo de dissolução de cálcio. De igual forma, pode ser preferível utilizar uma solução mais concentrada de CTA que, para atingir a mesma eficácia de limpeza, requeira um menor número de aplicações do que uma solução menos concentrada. Os danos na superfície podem ainda ser reduzidos aplicando as soluções de limpeza em cataplasmas cobertos com material estanque, para evitar a evaporação rápida da amónia, proporcionando um valor de pH mais estável. Com efeito, os danos na pedra (referimo-nos a danos imperceptíveis a olho nu) podem ser minimizados através da utilização de um método cuidado e otimizado que contemple sobretudo o valor do pH da solução, a concentração de CTA e a exposição ao ar durante a aplicação. Dessa forma, o CTA pode ser um dos produtos químicos menos prejudiciais para a matriz da pedra [8].

Nos ensaios de remoção de óxidos da fonte ornamental utilizou-se uma solução de CTA a 5 % (m/v) tamponada a pH = 7 com amoníaco. Pelo exposto, pode constatar-se que a ação exercida do CTA e do DTS sobre o substrato pétreo é similar. Por esse motivo, e para que fosse possível comparar os resultados, os procedimentos seguidos na aplicação das soluções de CTA foram os mesmos. Foram aplicadas em forma de gel, tapadas com película de polietileno e deixadas em contacto durante o mesmo período de tempo. O pH das cataplasmas foi sendo monitorizado durante o tratamento, não tendo sofrido alterações significativas. Após cada tratamento, o gel foi removido e a superfície pétrea cuidadosamente lavada.

Resultados e discussão

O gráfico da Figura 2 ilustra a progressão da alteração cromática superficial entre as três aplicações de DTS e de CTR em cada mancha de ferro (R1, R2 e R3). Ilustra também a intensidade da cor das manchas por comparação com uma superfície não manchada (RB).

Como se pode observar no gráfico, as manchas do grupo DTS, comparativamente às do grupo CTA, revelam uma sequência de limpeza mais efetiva no decorrer das três aplicações. A amostra DTS4 foi a que apresentou uma variação de cor mais significativa, tendo sido a que mais se aproximou da cor da pedra não manchada ($\Delta E=0$), atingindo um valor de R3 igual a 5,44. De acordo com o referido na parte introdutória, a perceção de duas cores distintas só é indubitável perante valores de ΔE superiores a 5,0. O valor alcançado nessa amostra indica, portanto,

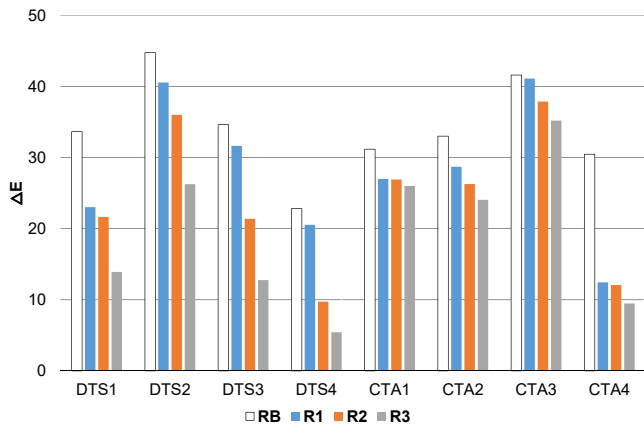


Figura 2. Intensidade inicial da cor das manchas de óxidos de ferro por comparação com uma superfície não manchada e progressão da variação cromática superficial entre três aplicações de DTS e de CTA em cada mancha.

que a coloração provocada pelos óxidos desapareceu da superfície praticamente na totalidade. Tal não sucedeu com as restantes manchas do grupo, as quais, à terceira aplicação, permaneceram com valores de R3 elevados. Relativamente ao grupo CTA, o comportamento da mancha CTA4 foi bastante díspar, observando a intensidade e os resultados de limpeza obtidos nas restantes manchas do grupo, tendo-se atingido um valor de R3 de 9,49.

Como se pode verificar no gráfico, a mancha DTS4 (Figura 3) era a menos intensa inicialmente, o que poderá justificar o resultado de limpeza mais satisfatório. O comportamento da mancha CTA4 poderá eventualmente dever-se a uma menor penetração dos óxidos no substrato pétreo nessa amostra.

Considerando os valores de RB e os valores de R3 correspondentes a cada mancha de ambos os grupos, ou seja, a cor das áreas manchadas após o ciclo de três aplicações e a cor do mármore não manchado, apurou-se que no grupo DTS foi atingida uma eficácia média de limpeza superficial de 60 %, enquanto no grupo CTA apenas se atingiu uma eficácia média de 32 %, sendo a eficácia de limpeza definida como

$$\text{Eficácia} = \frac{(RB - R3)}{RB} \times 100 \quad (4)$$

Em conformidade com os resultados acima apresentados, prosseguiu-se com o tratamento de remoção da totalidade das manchas de óxidos de ferro na fonte ornamental com soluções de DTS. Após três aplicações do agente quelante, a maioria das manchas, tal como sucedeu nos ensaios espectrofotométricos, permaneceram na superfície, umas mais evidentes do que outras. As que permaneceram com coloração mais visível foram submetidas a mais aplicações, num máximo de seis (Figura 4). Utilizou-se o mesmo critério



Figura 3. Resultado do tratamento com DTS na mancha DTS4: a) mancha DTS4 antes do tratamento; b) mancha DTS4 após três aplicações.

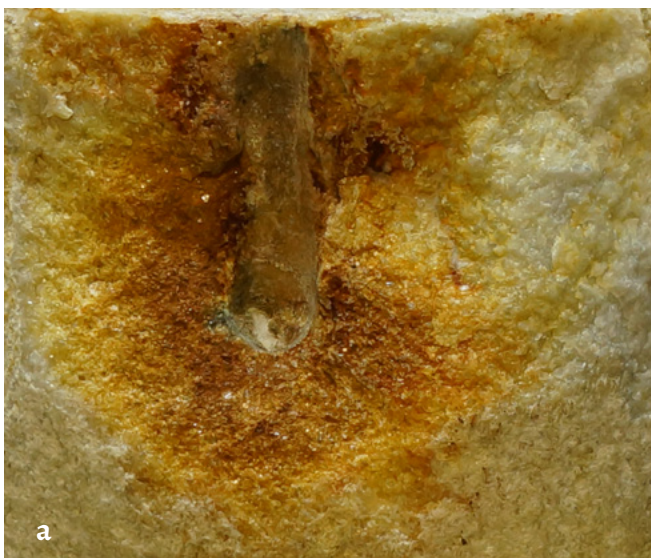


Figura 4. Resultado do tratamento com DTS após seis aplicações: a) aspeto inicial da superfície manchada; b) superfície após o tratamento.

para as manchas já tratadas nos ensaios. Ainda assim, as manchas que inicialmente possuíam uma tonalidade mais escura não desapareceram totalmente da superfície do material. De mencionar que não se detetou, à vista desarmada, a existência de danos na superfície do mármore relacionados com os tratamentos efetuados.

Findos os tratamentos, foi efetuado um desbaste em profundidade, para se verificar a existência ou não de contrastes de cor entre a superfície e o material subjacente, em áreas onde ainda se observavam vestígios de óxidos de ferro e em áreas onde as manchas desapareceram praticamente na totalidade. Nas últimas, efetuado o desbaste, não se detetaram contrastes de cor que indicassem a presença de depósitos de óxidos abaixo da superfície. Quanto às áreas analisadas nas quais as manchas permaneceram visíveis, verificou-se um contraste de cor bastante acentuado quando o desbaste atingiu cerca de 1 mm de profundidade (Figuras 5 e 6).

Com efeito, perante os dados apurados, considerou-se plausível a existência de uma relação causal entre a intensidade da cor das manchas de óxidos presentes na fonte, a penetração desses óxidos na estrutura porosa do mármore e a possibilidade de os remover totalmente utilizando os agentes quelantes estudados.



Figura 5. Processo de desbaste do mármore.



Figura 6. Tonalidade do mármore 1 mm abaixo da superfície tratada.

Conclusões

A utilização de DTS na remoção de depósitos de óxidos de ferro sobre mármore revelou-se um método eficaz para a eliminação de manchas superficiais, muitas vezes causadoras de distúrbios estéticos em artefactos artísticos e no património edificado. Em manchas mais entranhadas na estrutura do material pétreo, o DTS atenua significativamente o efeito inestético; contudo, o número de aplicações necessárias para se obter esse resultado poderá tornar-se excessivo para a estrutura do material. A manutenção dos resultados desses tratamentos implica necessariamente a eliminação da fonte de emissão de ferro ou a supressão do contacto com água e humidade elevada.

No caso concreto, apesar de terem sido removidos todos os espigões de ferro da fonte ornamental, o substrato pétreo, nas áreas limítrofes, continua a albergar depósitos concentrados de óxidos. Acresce que se pretende restabelecer o funcionamento do seu sistema hidráulico, o que implica inevitavelmente o contacto sistemático do material com água (com valores de pH indeterminados) e humidade.

O tratamento levado a cabo na fonte ornamental não teve como objetivo principal motivações de ordem estética, mas sim evitar que problemas estéticos venham a ocorrer no futuro pela continuidade da migração dos óxidos, a par da progressão dos graves danos estruturais causados pelos mesmos. Nesse sentido, os tratamentos efetuados não surtiram efeito, uma vez que depósitos concentrados de óxidos de ferro permanecem no substrato pétreo, com as implicações mencionadas. Quando possível, e em última análise, a remoção mecânica do material contaminado poderá ser indicada.

Para a resolução desse tipo de problemas em estruturas com particularidades idênticas às da fonte ornamental pertencente à Quinta da Cardiga será necessária a contribuição de mais estudos específicos no campo da química e no campo da conservação e restauro, designadamente no que respeita ao desenvolvimento de produtos e técnicas compatíveis com as rochas carbonatadas, que permitam remover, de forma segura, depósitos de óxidos alojados na sua estrutura porosa, ou que impeçam a sua migração.

REFERÊNCIAS

1. Sequeira, G. M., *Inventário Artístico de Portugal. Distrito de Santarém*, vol. 3, Academia Nacional de Belas Artes, Lisboa (1949).
2. 'Decreto n.º 38.673 de 12 de março', Ministério da Educação Nacional - Direção Geral do Ensino Superior e das Belas Artes (1952).
3. Batista, L. M. P., *Cardiga. De Comenda a Quinta da Ordem de Cristo (1529/1630)*, Município de Torres Novas, Torres Novas (2009).
4. Selwyn, L.; Tse, S., 'The chemistry of sodium dithionite and its use in conservation', *Studies in Conservation* **53**(S2) (2008), 61-73, <https://doi.org/10.1179/sic.2008.53.Supplement-2.61>.
5. Spile, S.; Suzuki, T.; Bendix, J.; Simonsen, K. P., 'Effective

- cleaning of rust stained marble', *Heritage Science* **4**(1) (2016), 12, <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0081-6>.
6. Macchia, A.; Ruffolo, S.; Rivaroli, L.; La Russa, M., 'The treatment of iron-stained marble: toward a "green" solution', *International Journal of Conservation Science* **7**(1) (2016), 323-332, http://www.ijcs.uaic.ro/public/IJCS-16-SI15_Macchia.pdf (acesso em 2018-3-11).
7. Bams, V.; Dewaele, S., 'Staining of white marble', *Materials Characterization* **58**(11-12) (2007), 1052-1062, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.05.004>.
8. Gervais, C.; Grissom, C. A.; Little, N.; Wachowiak, M. J., 'Cleaning Marble with Ammonium Citrate', *Studies in Conservation* **55**(3) (2010), 164-176, <https://doi.org/10.1179/sic.2010.55.3.164>.
9. Mokrzycki, W.; Tatol, M., 'Colour difference ΔE - A survey', *Machine Graphics and Vision* **20**(4) (2011), 383-411, <https://www.researchgate.net/publication/236023905> (acesso em 2018-6-14).

RECEBIDO: 2018.12.8

REVISTO: 2019.3.11

ACEITE: 2019.4.5

ONLINE: 2019.4.24



Licenciado sob uma Licença Creative Commons
Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.
Para ver uma cópia desta licença, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt>.