

# Levantamentos *in-situ* da degradação de azulejos e da presença de sais

Lurdes Esteves<sup>1,\*</sup>

José Mirão<sup>2</sup>

Luís Dias<sup>2</sup>

António Candeias<sup>2</sup>

João Manuel Mimoso<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Museu Nacional do Azulejo, Rua da Madre de Deus, 4, 1900-312 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva, 7000-809 Évora, Portugal

<sup>3</sup> Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Avenida do Brasil 101, 1700-066 Lisboa, Portugal

\*mesteves@mnazulejo.dgpc.pt

## Resumo

Em Portugal, os interiores de igrejas, espaços conventuais e palácios estão frequentemente decorados com revestimentos azulejares desde finais do séc. XVI. Mas nem todos chegaram aos nossos dias em boas condições. O presente estudo teve como objetivo levantar formas de degradação *in situ* e eventualmente relacioná-las com a ocorrência de sais solúveis. Pretendia-se também identificar os sais correlacionando-os com a forma de degradação. Analisaram-se eflorescências e pequenos fragmentos de chacota e vidro colhidos em obra, utilizando o microscópio eletrónico de varrimento com unidade de microanálise associada (SEM-EDS), para a identificação de espécies salinas. Como era expectável, nos edifícios na zona costeira o sal predominantemente encontrado foi o cloreto de sódio, mas também se encontrou trona em grandes quantidades. Nas zonas do interior predominam os sulfatos de cálcio e magnésio.

## Palavras-chave

Azulejos  
Degradação  
Sais

## In-situ survey of decaying *azulejos* panels and the presence of salts

## Abstract

Pattern or figurative *azulejos* are commonly found decorating the interior of churches, palaces and religious buildings in Portugal, representing local productions from the late 16th century onwards. But not every *azulejo* reached the present day in good condition.. The aim of this research was the survey of *in situ* forms of degradation, aimed at eventually establishing a relation between the occurrence of soluble salts and decay. Salt samples and small fragments collected *in situ* were analysed with a scanning electron microscope with microanalysis unit (SEM-EDS) for the identification of saline specimens. NaCl was more abundantly found in near-shore properties, along with trona. Magnesium and calcium sulphate were more common in inland properties.

## Keywords

Azulejos  
Degradation  
Salts

ISSN 2182-9942

## Introdução

Ao longo de séculos, os portugueses privilegiaram o azulejo como material de decoração e revestimento dos paramentos murais. Desse gosto resultou uma vasta aplicação em Portugal e no Brasil, surgindo a decorar os interiores de espaços religiosos (igrejas e conventos), palácios, casas e jardins. O legado cultural recebido através destes revestimentos é inestimável, sendo de capital importância a sua preservação.

Nas edificações, os efeitos dos sais solúveis têm sido estudados nos materiais porosos, como a pedra e o tijolo, onde circulam e cristalizam [1-3]. Contudo, o azulejo histórico é também parte integrante do edifício enquanto revestimento de proteção e decorativo. A degradação dos conjuntos azulejares implica sérios riscos de perda deste património que justificam a realização de estudos neste âmbito.

Uma característica relevante de alguns sais é a sua capacidade de absorção da humidade (higroscopicidade) podendo dissolver-se apenas por absorção da humidade do ar (deliquesência), recristalizando nas áreas de evaporação. Este fenómeno implica que uma vez o sal transportado para uma área de risco (por exemplo, para as juntas entre os azulejos onde tem acesso ao ambiente com o qual pode trocar humidade) pode ir sofrendo sucessivos ciclos de dissolução e recristalização mesmo na ausência de transporte de água pelas alvenarias, impondo dano contínuo.

Para o estudo interessou-nos identificar os sais encontrados *in situ* particularmente em conjuntos que evidenciassem perda de vidro, com o objetivo de correlacioná-los.

Alguns autores [4-5] relacionam a perda de vidro com a pressão exercida pela cristalização na interface com a chacota. Sendo a superfície exterior vidrada e em princípio essencialmente impermeável à evaporação, e havendo contaminação pelo tardo ou pelas juntas, haverá ainda a explicar o processo pelo qual o sal pode conduzir à perda de vidro. Por outro lado, se considerarmos quer o espaçamento de junta, quer a chacota exposta após perda de vidro, como fisicamente porosos, seria provável que a evaporação e cristalização de sais ocorressem preferencialmente nessas zonas. A observação em obra, contudo, nem sempre o confirma. E embora os sais sejam apontados como responsáveis pela perda do vidro não é corrente a realização de análises laboratoriais preliminares às intervenções de conservação e restauro de azulejos.

Pretendeu-se com este estudo identificar os sais presentes nas zonas de painéis azulejares com perda de vidro e chacota, quer como eflorescências, quer como subeflorescências, relacionando-os tentativamente com especificidades dos danos observados.

## Casos de estudo

Foram inspecionados 16 edifícios junto ao litoral e 15 no interior, desde Viana do Castelo na costa norte

de Portugal até Beja, no interior sul. A generalidade destes resultou de uma pré-seleção com base geográfica a que se juntaram outros de modo circunstancial, por neles serem encontrados painéis com áreas degradadas. Houve casos em que em virtude da grande dimensão do edifício, ou pelas diferentes épocas de produção de azulejos, o processo de trabalho ditou um tratamento de dados individualizado para cada espaço. Este critério deu origem a 39 conjuntos com revestimentos azulejares datados entre os séculos XVII-XIX, dos quais: dois sem degradação embora com eflorescências de sais (Igreja de Santa Iria/Santarém e Sala de D. Manuel/Museu Nacional do Azulejo); um outro (Igreja de S. Lourenço/Portalegre) mostrava problemas relacionados com a ascensão de água e sais nas estruturas arquitetónicas mas os azulejos estavam praticamente sãos; os restantes apresentavam danos evidentes pela perda de vidro e desagregação de chacota. Foram também identificados cinco casos (três de interior e dois de exterior) com perda de vidro que apresentavam chacota lisa e em cujas análises não foi detetada a presença de sais solúveis.

## Técnicas analíticas

A amostragem consistiu na colheita de eflorescências de sais e, quando possível, pequenos fragmentos cerâmicos e vidrados que se encontravam em destacamento. Foram colhidas várias amostras por paramento tendo o número variado de acordo com as diferentes morfologias de degradação e de eflorescências encontradas. Todas as amostras foram analisadas por microscopia eletrónica de varrimento e algumas confirmadas por difractometria de raios X.

### Microscopia electrónica de varrimento

Foram efectuadas observações por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e análises por espectrometria de raios X (EDS) com microscópio electrónico de varrimento HITACHI 3700N acoplado a um espectrómetro de energia dispersiva de raios-X Bruker Xflash 5010. A aquisição de imagens e as análises foram realizadas a 20 kV, em retrodispersão e em modo de pressão variável, a 40 Pa. A semi-quantificação elementar foi feita através do software QUANTAX com aplicação do método PB-ZAF para sua correção. Não foi necessário o recobrimento das amostras.

### Difração de raios X

Foram analisadas por difração de raios X (DRX) amostras cujo resultado na análise SEM/EDS só identificou a presença de sódio sem outros elementos associados que permitissem deduzir a espécie química presente. O difratograma foi obtido utilizando um difractómetro de raios X; Bruker AXS-D8 Discover, equipado com um detetor linear LYNXEYE, utilizando

radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), operando com uma tensão de aceleração de 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Os difractogramas de pó foram tomados com um varrimento entre 3 e 75° (2 $\theta$ ) em intervalos de 0.05° e com um tempo de medição de 2 s por passo.

Os dados foram avaliados recorrendo ao programa DIFFRAC.EVA (Bruker). Para a identificação das fases presentes os difractogramas foram comparados com a base de dados PDF-2 (International Centre for Diffraction Data – ICDD).

## Resultados

### Resultados globais

A Tabela 1 corresponde à listagem de edifícios e conjuntos inspecionados com os respetivos resultados. É também feita a sistematização dos danos de acordo com as formas mais frequentes na perda de vitrado, para cada caso particular.

As inspeções e análises mostraram que quando os azulejos estão com perda de material cerâmico, ocorrem quase sempre sais solúveis, mesmo quando não são evidentes eflorências. Houve no entanto dois casos com a presença de eflorências nas linhas de fratura e juntas ou no reboco degradado, que não apresentavam danos resultantes das cristalizações. Registou-se, por outro lado, cinco casos de azulejos com perda de vitrado mas em que não foi encontrado qualquer sal.

Em diversos casos o sódio surgiu isolado na microanálise associada ao SEM. Foram, por isso, realizadas análises difractométricas das amostras colhidas, tendo-se concluído tratar-se de trona (um hidrogenocarbonato de sódio di-hidratado).

O SEM-EDS detetou a presença de compostos de potássio misturados com outros sais. Os resultados elementares e quantitativos não foram conclusivos, levando-nos a supor tratar-se de nitrato de potássio, razão pela qual surge neste texto interrogado com “(?)”.

As espécies salinas encontradas nos edifícios espalhados pelo interior e litoral em Portugal Continental e as respetivas associações são esquematizadas na Figura 1. Os sais predominantes no litoral são o cloreto de sódio, o sulfato de cálcio e a trona; no interior são os sulfatos de cálcio e magnésio e o cloreto de sódio.

A degradação apresenta morfologias típicas relacionadas com os pontos dos azulejos onde se iniciou a perda de vitrado: a) cantos; b) arestas; c) centro; d) poros e outros defeitos de fabrico; e) outros pontos, em qualquer área do vitrado. A partir destes locais as frentes de destacamento propagam-se para as áreas limítrofes.

Dos revestimentos azulejares analisados que apresentavam danos a partir das arestas verificou-se uma maior ocorrência nas linhas verticais.

Os resultados apresentados em seguida referem-se aos sais com um maior número de ocorrências.

### Cloreto de sódio

Em 14 casos, dos quais nove localizados na zona costeira, foi predominantemente encontrado cloreto de sódio. Em duas igrejas em Viseu (I/3, I/4), a presença de cloreto de sódio poderá estar relacionada com a contaminação a partir das pias de água benta, cuja água era frequentemente salgada para evitar o crescimento de algas, uma vez que a degradação de azulejos só ocorre nesses locais.

Nos casos em que foi encontrado predominantemente cloreto de sódio, a perda de vitrado inicial é geralmente caracterizada pelo destacamento de fragmentos sem

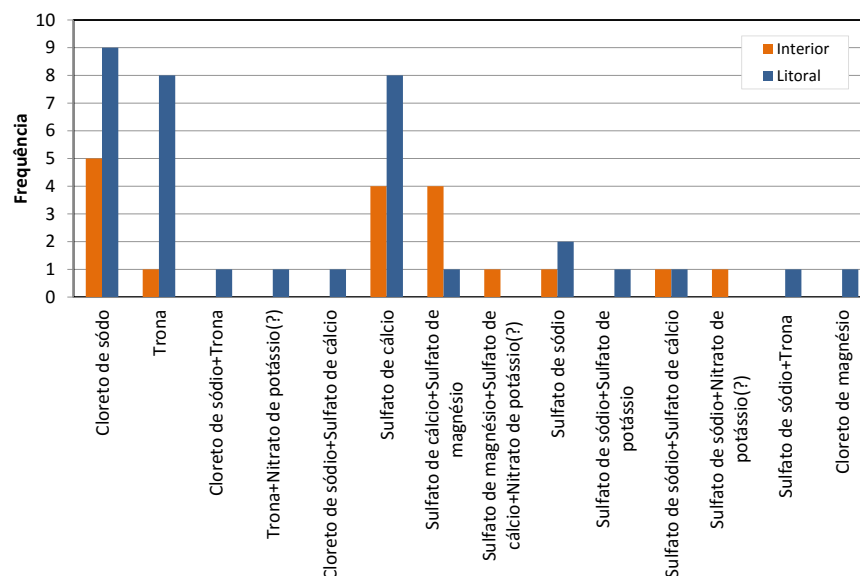


Figura 1. Ocorrência e associações dos sais encontrados nos diferentes conjuntos.

**Tabela 1**  
Edifícios e conjuntos inspecionados com a respetiva associação à degradação e sais encontrados.

| Localização      | Imóveis | Séc.  | Danos         | Padrão de degradação                    | Eflorescências                    | Sais identificados  | Local   |  |          |
|------------------|---------|---|---------------|---|-----------------------------------|---|---|--|----------|
| Viana do Castelo | L/1     | Igreja de S. Bento                            | XVII          | Vd                                      | A + C                             | -   | Sulfato de cálcio   | Interior                                       |          |
|                  | L/2     | Igreja de S. Domingos                         | Sacristia     | XVII                                    | Vd                                | A + C   | Sulfato de cálcio   | Interior                                       |          |
|                  |         | Nave  | XIX           | Vd                                      | A + C                             | Ef  | Trona + Sulfato de cálcio   | Interior                                       |          |
| Braga            | I/1     | Igreja dos Terceiros                          | XVIII         | Vd                                      | C                                 | P (juntas)  | Sulfato de sódio + Sulfato de cálcio  | Interior                                       |          |
|                  |         |   | XIX           |   |                                   |   | Sulfato de sódio + Nitrato de potássio (?)  |  |          |
|                  | I/2     | Palácio do Raio                               | XVIII         | Vd + DC(E)                              | V + A + C                         | Cr (folhosa salina sob o vidrado) + Ar (chacota) + Pústulas (centro) + Cn (pulverulentas nas juntas e reboco) | Cloreto de sódio + Sulfato de cálcio  | Interior                                       |          |
| Viseu            | I/3     | Capela Nossa Senhora dos Remédios (*)         | XVIII         | Vd (mosaico) + DC(E)                    | A                                 | -   | Cloreto de sódio  | Interior                                       |          |
|                  | I/4     | Igreja da Ordem Terceira de São Francisco (*) | XVIII         | Vd (mosaico) + DC(E)                    | A + C                             | Ef  | Cloreto de sódio  | Interior                                       |          |
|                  | I/5     | Sé de Viseu                                   | Sacristia     | XVII                                    | Vd (mosaico) + DC(E)              | C   | Ar  | Cloreto de sódio                               | Interior |
|                  |         |   | XVII          | Vd                                      | C                                 | -   | -   | Interior                                       |          |
|                  |         | Capelas (*)                                   | XVIII         | Vd + DC(E)                              | A + V                             | Ef (filamentosas nas juntas) + S  | Sulfato de magnésio (filamentosas) + Sulfato de cálcio (crosas)                                   | Interior                                       |          |
|                  |         | Batistério (*)                                | XVIII         | Vd (mosaico ou sem padrão) + DC(E)      | A (chacota) + V (vidrado)         | E (filamentosas) + Cr + S   | Sulfato de magnésio (filamentosas) + Sulfato de cálcio (crosas)                                   | Interior                                       |          |
|                  |         |   | XVII          | -                                       | -                                 | -   | Sulfato de cálcio   | Interior                                       |          |
|                  |         |   | XVIII         |   |                                   |   |   |  |          |
|                  |         |   |               |   |                                   |   |   |  |          |
|                  |         |   |               |   |                                   |   |   |  |          |
| Santarém         | I/6     | Igreja de Santa Iria (reboco desagregado)     | XVII          | -                                       | -                                 | -   | Sulfato de cálcio   | Interior                                       |          |
|                  |         |   | XVIII         |   |                                   |   |   |  |          |
|                  |         |   |               |   |                                   |   |   |  |          |
| Peniche          | L/3     | Igreja da Misericórdia                        | XVIII         | Vd                                      | A + V                             | Ef + Cr   | Cloreto de sódio + Trona  | Interior                                       |          |
|                  | L/4     | Capela Nossa Senhora dos Remédios             | Sala ex-votos | XVII                                    | Vd                                | A   | Ef (filamentosas) + Cn  | Trona  | Interior |
|                  |         | Nave  | XVIII         | Fissuração circular (vidrado + chacota) | A + C                             | Cr + Ar   | Cloreto de sódio + Sulfato de cálcio  | Interior                                       |          |
| Lisboa           | L/5     | Museu Nacional do Azulejo (MNAz)              | Claustim      | XVII                                    | Vd                                | A   | Cn (brancas e amarelas de dureza elevada na chacota e nas juntas) + Ef (pulverulentas nas juntas) | Trona + Sulfato de sódio + Sulfato de potássio | Interior |
|                  |         |   | XVII          | Vd                                      | A                                 | -   | -   | Interior                                       |          |
|                  |         | Escadaria                                     | XVIII         | Vd + DC(E)                              | V                                 | P   | Sulfatos (sódio + potássio)   | Interior                                       |          |
|                  |         | Igreja (produção holandesa)                   | XVIII         | Vd                                      | C                                 | Pústulas  | Cloreto de sódio  | Interior                                       |          |
|                  |         | Sala D. Manuel                                | XVIII         | -                                       | -                                 | Cn  | Sulfato de cálcio + Sulfato de sódio + Sulfato de magnésio  | Interior                                       |          |
|                  |         | Claustro                                      | XVIII         | Vd                                      | A (1.ª fase) + C (2.ª fase)       | Cn  | Sulfato de cálcio   | Parcial  |          |
|                  | L/6     | Capela das Albertas (MNAa)                    | Sacristia     | XVIII                                   | Vd + DC (esfoliação + arenização) | A + C   | Ar + Ef + S   | Cloreto de sódio + Sulfato de cálcio           | Interior |
|                  |         | Nave  | XVIII         | Vd + DC (esfoliação + arenização)       | A                                 | Ef + P  | Cloreto de sódio + Trona + Sulfato de sódio (juntas e chacota)                                    | Interior                                       |          |
|                  |         |   | XVII          | Vd                                      | V + A                             | -   | -   | Interior                                       |          |

| Localização     | Imóveis                                     | Séc.  | Danos              | Padrão de degradação | Eflorescências    | Sais identificados   | Local    |
|-----------------|---|-------|--------------------|----------------------|-------------------|--|----------|
| Lisboa          | L/7 Convento da Estrela                     | XVIII | Vd + DC(E)         | A                    | Cr                | Cloreto de sódio   | Interior |
|                 | L/8 Igreja do Convento das Flamengas        | XVIII | DC(E) + Vd         | A + C                | –                 | Sulfato de cálcio (A) + Cloreto de sódio (C)                       | Interior |
|                 | L/9 Convento da Graça                       | XVII  | Vd                 | V + A                | Cn                | Sulfato de cálcio  | Interior |
|                 |   | XVIII | Vd                 | V + A + C            | –                 | –  | Exterior |
|                 |   | XVIII | Vd                 | C + A                | –                 | Sulfato de cálcio  | Exterior |
|                 | L/10 Capela do Paço de Massarelos           | XVIII | Vd                 | A                    | Ef (filamentosas) | Trona  | Interior |
|                 | L/11 Palácio Real de Caxias                 | XVIII | Vd + DC(E)         | A                    | –                 | Cloreto de sódio   | Interior |
|                 |   | XVIII | Vd                 | A + V                | –                 | –  | Exterior |
| Setúbal         | L/12 Igreja de S. Julião                    | XVIII | Vd + DC(E)         | V + A                | –                 | Sulfato de cálcio  | Interior |
|                 | L/13 Sé de Setúbal                          | XVIII | Vd + DC (alveolar) | V + A                | –                 | Cloreto de magnésio  | Interior |
| Montijo         | L/14 Ermida de Santo António                | XVIII | Vd                 | C + A                | Ef                | Trona  | Interior |
| Montemor-o-Novo | I/7 Capela de Nossa Senhora da Paz          | XVIII | Vd                 | A + C                | –                 | Sem colheita   | Exterior |
| Tavira          | L/15 Igreja da Misericórdia                 | XVIII | Vd + DC(E)         | V + A                | Cn                | Trona  | Interior |
|                 | L/16 Capela da Igreja Matriz de Santa Maria | XVIII | Vd                 | A                    | –                 | Cloreto de sódio   | Interior |
| Beja            | I/8 Museu Regional                          | XVII  | Vd                 | C + A                | Cn                | Trona  | Interior |
|                 | I/9 Hospital da Misericórdia                | XIX   | Vd                 | V + A                | –                 | Cloreto de sódio   | Interior |
| Portalegre      | I/10 Mosteiro de S. Bernardo (quartel)      | XVIII | Vd + DC            | A                    | Cn + S            | Sulfato de magnésio + Sulfato de cálcio                            | Interior |
|                 | I/11 Igreja de S. Lourenço                  | XVIII | Vd + DC            | A                    | –                 | Sulfato de cálcio + Sulfato de magnésio                            | Interior |
| Évora           | I/12 Igreja da Misericórdia                 | XVIII | Vd + DC            | V + A                | Cr + Ef + S       | Sulfato de magnésio + Sulfato de cálcio                            | Interior |
|                 | I/13 Igreja de Santiago                     | XVII  | Vd + DC            | A                    | Ef                | Sulfatos de magnésio + Sulfato de cálcio + Nitrato de potássio (?) | Interior |
|                 | I/14 Igreja de Santa Marta                  | XVII  | Vd + DC            | C + A                | Cr + S            | Sulfato de cálcio  | Interior |
| Vila Viçosa     | I/15 Capela da Paixão                       | XVIII | Vd + DC(E)         | A                    | –                 | Sulfato de cálcio  | Exterior |

(\*) Atribuição à produção de Coimbra [6].

## Símbolos:

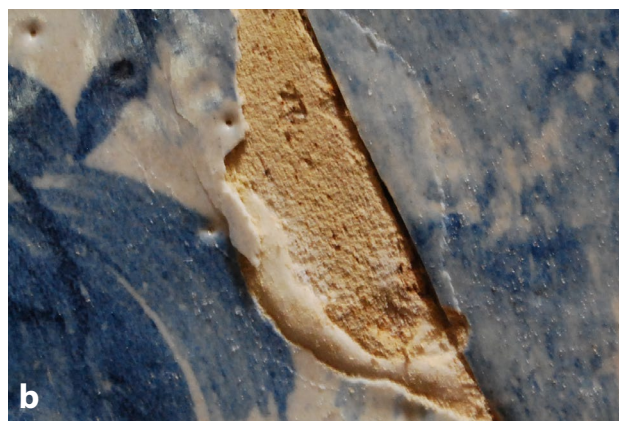
Imóveis (localização geográfica): I = interior; L = litoral.

Danos: DC = desagregação da chacota; DC(E) = desagregação da chacota (exfoliação); Vd = vidrado.

Padrão de degradação: A = aresta; C = centro; V = vértice.

Eflorescências: Ar = arenização; Cn = Concreções; Cr = Crostas; Ef = eflorescências; P = Pulverulência; S = Subeflorescências.





**Figura 2.** a) Cristalização de cloreto de sódio acompanhada da desagregação de chacota e incrustações salinas na periferia do vidro remanescente. O vidro está destacado nestas zonas, propagando-se o dano paralelamente ao contorno da falha de vidro; b) Crosta de sal perfilando o contorno duma lacuna. O vidro evidencia linhas de rutura pela perda de ligação com o substrato. A chacota exposta está em desagregação nalguns locais enquanto noutros é lisa, evidenciando delaminação limpa do vidro (Palácio do Raio, Braga, agosto de 2013).

resíduos relevantes de chacota aderente, ficando esta quase sempre lisa, excetuando os azulejos de produção de Coimbra. Numa fase mais avançada, a chacota pode ganhar um aspeto pulverulento, ou iniciar um processo de laminação por subflorescências. Quando este processo ocorre junto ao vidro conduz ao seu empolamento e posterior destacamento.

O cloreto de sódio surge por vezes a marcar linhas de craquelé ou outras fissuras. As cristalizações dão-se preferencialmente na periferia do vidro onde ocorre evaporação e a chacota evidencia, por vezes, eflorescências (Figuras 2 e 3).

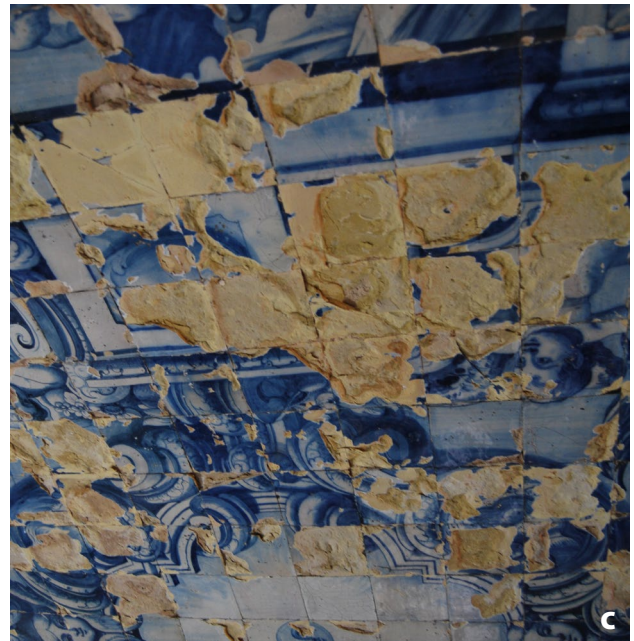


**Figura 3.** a) As eflorescências filamentosas ocorrem a delinear o contorno do vidro e o craquelé com arenização da chacota; b) Microfotografia da distribuição elementar de SEM-EDS das eflorescências de a) que mostra uma grande massa de cristais de NaCl que crescem segundo o mesmo eixo longitudinal (antiga Capela das Albertas, Museu Nacional de Arte Antiga, Lisboa, Setembro de 2014); c) Microfotografia da distribuição elementar de SEM-EDS de um vidro com os cristais de NaCl a surgirem na linha de craquelé (Igreja dos Remédios, Viseu, julho de 2014).





**Figura 4.** Duas imagens representativas da evolução na degradação dos azulejos que decoram o interior da Capela de Nossa Senhora dos Remédios, em Peniche. Na imagem (a), datada de 1960-1970 (João Manuel Gaspar Simões, Coleção de Azulejaria portuguesa, FCG-Biblioteca de Arte), a boa conservação dos azulejos da abóbada contrapõe-se ao estado de degradação patente em Abril de 2013 (b). Em (c), um pormenor da degradação.



O revestimento azulejar de 1720 mostra não ter sofrido danos pela proximidade do mar até pelo menos ao ano de 1970 (250 anos após o revestimento). A degradação hoje encontrada terá tido início em algum momento no intervalo de 43 anos, possivelmente após infiltrações ou uma intervenção de restauro da cobertura, que o aspeto recente sugere.

### Trona

A trona foi encontrada em nove conjuntos, oito localizados na costa litoral e um no interior (Beja). Surgiu também associada ao cloreto de sódio, sulfato de potássio e ao sulfato de sódio, em mais três conjuntos, todos no litoral.

A sua ocorrência no azulejo caracterizou-se de duas formas: eflorescências densas e muito brancas, longas, macias e encaracoladas, com fraca ligação à chacota (Figuras 5a e 6); e concreções brancas ou densas e amareladas, de elevada dureza e aderência à chacota (Figura 5b). Os azulejos mostram a perda limpa e progressiva de vitrado nas arestas e ao centro, ao passo que a chacota aparenta estar inalterada. Nas observações microscópicas a trona aparece em morfologias de placas delgadas ou cristais filiformes.

O revestimento azulejar da capela do Paço de Massarelos demonstra bem os efeitos deste sal. Duas inspeções, com intervalo de seis anos, permitiu-nos acompanhar a progressão na perda de vitrado e a invulgar formação de eflorescências (Figura 6). As linhas de fissuração do vitrado, evidenciadas por pequenas

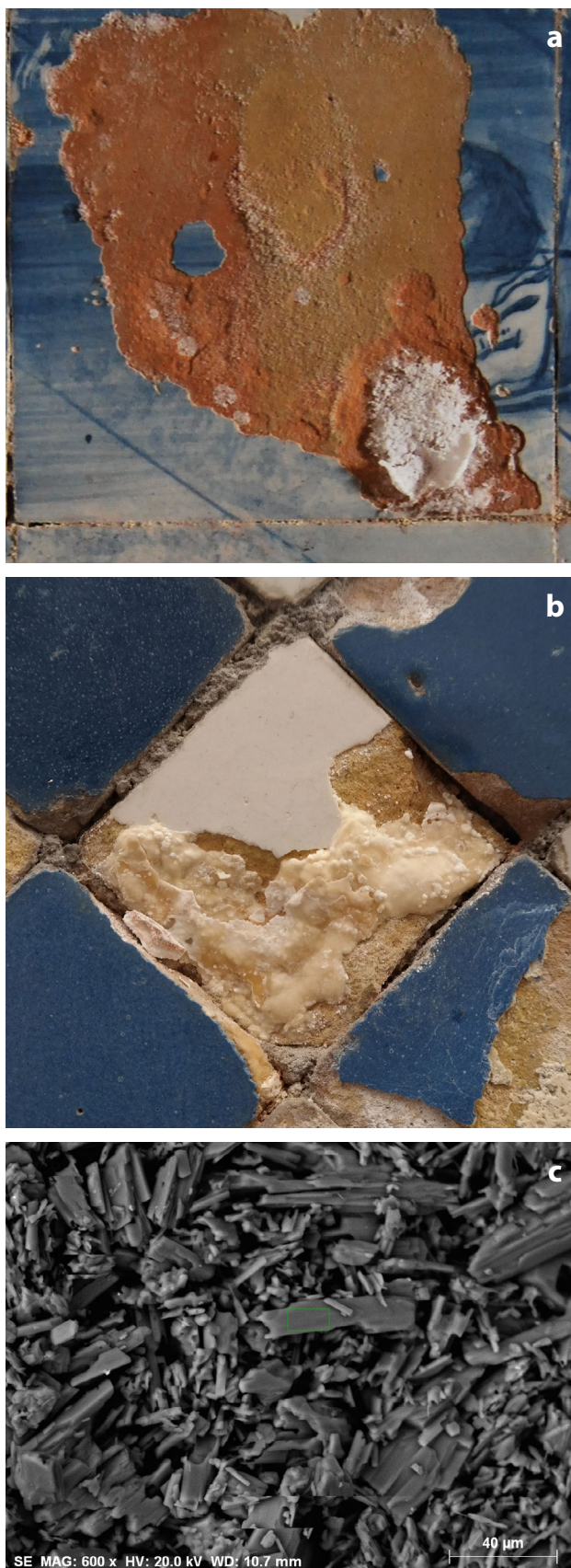
eflorescências em 2007, correspondem em 2013 às áreas sem decoração. Os sais muito macios e com fraca ligação à chacota acumulam-se junto do vitrado remanescente.

### Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio foi o sal encontrado com mais frequência diferenciando-se contudo dos restantes sais em virtude da sua muito baixa solubilidade. Ocorreu isolado em 12 conjuntos, quatro no interior e os restantes no litoral. Apareceu também associado a todas as espécies salinas identificadas.

Foi encontrado maioritariamente nas subeflorescências no interior da chacota ou sob o vitrado já em destacamento, nas formas de concreção e crosta. Um dos conjuntos onde este sal surgiu isolado foi no claustro





**Figura 5.** A ocorrência da trona nas formas de efflorescência (a) (Ermida de Santo António, Montijo, Agosto de 2015) e concreção (b) (Claustro do Museu Nacional do Azulejo, julho de 2014). Em (c), microfotografia de SEM-EDS de cristais de compostos de sódio com hábito em placas alongadas das efflorescências apresentadas na Figura 6.

do Museu Nacional do Azulejo, situado no antigo leito de cheia do Tejo. Após a perda primária do vidrado na periferia, os danos passaram a ocorrer nos poros em zonas centrais do azulejo. Nestes pontos, o vidrado apresenta empolamento circular, com a geometria de um pequeno vulcão, no interior do qual há uma concreção de sulfato de cálcio sobre a chacota. Adicionalmente, o vidrado destaca-se limpo de material cerâmico (Figura 7). Existem três explicações possíveis para esta degradação, designadamente, a ação do gesso que tira proveito de uma fabricação defeituosa, a degradação que decorre apenas da presença de água ou, finalmente, uma associação destes dois fatores [7].

### Sulfato de magnésio

O sulfato de magnésio surgiu sempre associado ao sulfato de cálcio e foram encontrados em cinco conjuntos, distribuídos por Viseu, Portalegre, Évora e Lisboa.

Os revestimentos em que o sulfato de magnésio é predominante encontram-se geralmente em pior estado. As cristalizações foram encontradas maioritariamente sob a forma de concreções e crostas sobre a chacota exposta (os dois sais associados ou isolados), em crosta entre camadas delaminadas da chacota como subflorescências (sulfato de cálcio) e em efflorescências (sulfato de magnésio) (Figuras 8 e 9).

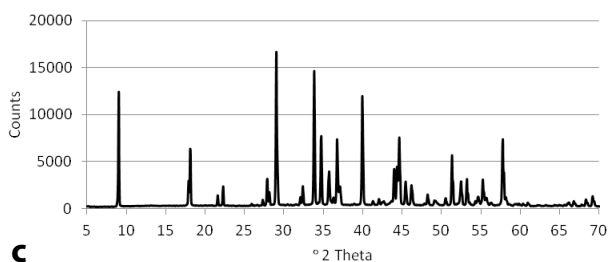
### Considerações finais

Foram identificados sais solúveis em quase todos os conjuntos inspecionados. A maioria não evidenciava efflorescências, excetuando os casos em que se detetou cloreto de sódio, trona ou sulfato de sódio e, em muito menor escala, sulfato de magnésio. Os restantes sais eram menos visíveis por apenas terem sido encontrados no interior da chacota.

A atribuição do dano à presença de sais, e em particular o dano inicial, não pode ser provada apenas por inspeções pontuais como as realizadas, uma vez que omitem a evolução cronológica. Reconhece-se, portanto, que a presença de sais pode ser circunstancial. No entanto, a recorrência de uma classe de danos associada sempre, ou quase sempre, ao mesmo sal, sugere fortemente uma relação causal. Mas, ao averiguar causas e efeitos, convém também distinguir entre as ações que podem desencadear processos patológicos num azulejo são e as ações essencialmente oportunistas que necessitam, por exemplo, de áreas de evaporação causadas por outros processos para então propagar o dano já estabelecido.

A deteção de cinco casos de destacamento do vidrado em curso sem que fosse encontrado qualquer sal sugere a existência de mecanismos de dano que não necessitam da ação das cristalizações de sais solúveis. Os dois casos de efflorescências de sulfato de cálcio, associado ou não ao sulfato de sódio, sem dano visível, implicam que a presença de um qualquer sal não é causa suficiente. Ao





**Figura 6.** Perda de vidro e eflorescências da trona em 2007 (a) e 2013 (b) num dos painéis da capela do Paço de Massarelos, em Oeiras (datas de inspeção: agosto de 2007 e julho de 2013). c) Difractograma de raios X da eflorescência (todos os picos presentes correspondem ao espectro difractométrico da trona).

problema interpretativo soma-se o facto de se estar em presença de azulejos de variada cronologia, fabricados com materiais e parâmetros de cozedura diferentes, que podem ter sido sujeitos a condições muito diferenciadas durante vários séculos de integração arquitetónica.

Apesar de o sulfato de cálcio ser muito pouco solúvel e por isso não apresentar ciclos de dissolução/cristalização numa base temporal curta, num horizonte temporal mais alargado (séculos) pensamos que pode ser uma causa de dano a considerar, uma vez que em alguns casos só encontrámos este sal associado ao dano. Embora tendo em mente as reservas anteriores, as inspeções realizadas permitiram associar ao sulfato de cálcio os danos por desagregação da chacota. A exfoliação ocorre em profundidade, nas arestas e cantos e em toda a espessura do azulejo, levando à rotura do vidro nas zonas de deformação do cerâmico. Mais raramente foi encontrado sulfato de cálcio sob vidrados empolados, em áreas com correspondência a poros do vidro que estabelecem uma ligação entre a chacota e o exterior permitindo a evaporação da humidade e eventuais cristalizações. O sulfato de cálcio surgiu combinado com todas as espécies salinas mas com maior associação ao sulfato de magnésio.

O sulfato de magnésio surgiu sempre em conjunto com o sulfato de cálcio correspondendo a esta associação a maior intensidade de danos encontrada ao nível da chacota e perda de vidro.

Ao cloreto de sódio, o segundo sal mais encontrado, as inspeções permitiram associar danos que ocorrem sobretudo ao nível do vidro. Foi encontrado na interface vidro/chacota em frentes de destacamento e

na chacota exposta após perda de vidro. A morfologia das cristalizações é diversa, podendo ocorrer em qualquer zona do azulejo.

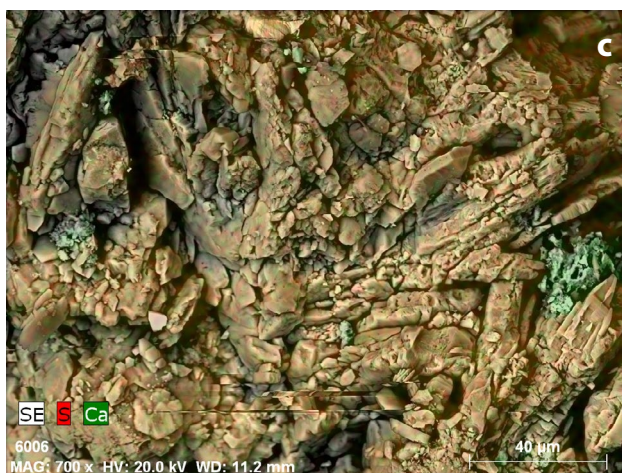
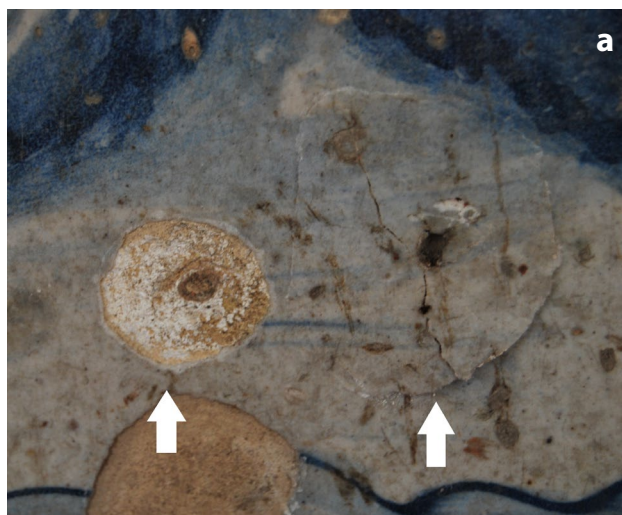
A trona foi o terceiro sal mais encontrado. Surge referenciada em bibliografia, juntamente com o cloreto de sódio e o sulfato de cálcio, como um dos minerais predominantes na orla marítima, mas desconhecem-se os seus efeitos [8]. Os danos encontrados nos azulejos são ao nível do vidro, que se destaca sem chacota aderente, permanecendo esta lisa e inalterada. É comumente encontrada em exuberantes eflorescências muito brancas, macias e de fraca aderência à chacota, mas também em concreções duras e densas.

Os estudos da pedra apontam os sulfatos como um dos tipos de sal mais frequentemente encontrados, sendo o de sódio considerado mais danoso pela formação de subflorescências [9-11]. Nos azulejos, este sal só foi encontrado isoladamente em três casos. Os danos associados não se revelaram tão significativos quanto os dos sais anteriores. Ocorrem com mais frequência ao nível do vidro e as eflorescências surgem nas juntas, falhas de vidro e craquelé, sob a forma pulverulenta de fina granularidade.

Num mesmo azulejo a perda de vidro revela-se sempre um processo sequencial cuja propagação em fases é evidente. No entanto, ao contrário do que seria de esperar, a chacota exposta onde a evaporação é facilitada nem sempre corresponde a uma área de cristalização preferencial e as cristalizações tendem a concentrar-se na proximidade do vidro remanescente. Esta acumulação periférica cria nova frente de destacamento com perfil paralelo ao da perda anterior, progressivamente maior, até à perda total sem afetar notavelmente a chacota anteriormente exposta.

O destacamento do vidro a partir das arestas é a forma mais comum. Duas hipóteses explicativas podem





**Figura 7.** Cristalizações de sulfato de cálcio num mesmo azulejo e colheita de amostra (Claustro do Museu Nacional do Azulejo, Lisboa, Fevereiro de 2013). *a)* Perda de vidrado em círculo expondo cristalizações de sais na chacota e no centro núcleo escurecido. À direita do dano, início do empolamento em círculo a partir de um outro poro; *b)* O vidrado destacou-se ao tocar e o acesso ao interior permitiu confirmar a presença de uma substância salina na interface vidrado/chacota; *c)* Microfotografia da distribuição elemental por SEM-EDS da concreção de sulfato de cálcio colhida em *b)*.

ser avançadas: porque é o local onde as arestas estão expostas à evaporação; ou porque a expansibilidade hídrica causa uma pressão significativa entre azulejos cujo resultado seja um dano inicial com rotura do vidrado [7].

Os vértices também surgem como um dos locais mais sujeitos à degradação. É um local de dano comum quando estão presentes o sulfato de cálcio, sulfato de magnésio e sulfato de sódio, ocorrendo por vezes simultaneamente em dois, três ou quatro azulejos confluentes num mesmo ponto.

Todos os vidrados evidenciam defeitos de fabricação, uns em maior número do que outros, mas com maior incidência na produção do século XVII. Embora tenham sido encontrados danos que lhes estavam associados (Figuras 7a e 7b) não é, em geral, possível afirmar que sejam locais onde o dano se tenha iniciado de maneira preferencial. No entanto, azulejos manufacturados com técnicas de produção deficientes, reveladas pelo zonamento da chacota (resultante da má amassadura da pasta) ou pela presença de inclusões de grandes dimensões, podem favorecer a ocorrência de descontinuidades e vazios no interior que propiciam o dano ou aumentam as suas consequências.

Os azulejos de Coimbra evidenciaram maior propensão para a degradação do que os da produção

de Lisboa. Esta resposta à ação de agentes externos parece estar relacionada com deficiências no processo de fabricação (temperatura de cozedura) ou com pastas de composição diversa. A ocorrência de craquelé é comum (pouco frequente nos azulejos contemporâneos de produção lisboeta) e a queda de vidrado a partir das arestas e vértices dá-se em mosaico com uma porção de chacota aderente, sugerindo uma rotura propiciada pela expansibilidade hídrica a cujas tensões o material cerâmico não resiste.

A qualidade da fabricação, entendida como a capacidade de resistir a agressões degradativas, surge,



**Figura 8.** Padrão de degradação na área inferior do revestimento azulejar: a partir dos cantos com prolongamento para as arestas (Igreja da Misericórdia, Évora, Outubro de 2014).



**Figura 9.** Chacota com crostas que demarcam empolamentos. As novas frentes de destacamento são evidenciadas pelas linhas de rutura do vidrado (Igreja da Misericórdia, Évora).

assim, como fator de influência cuja consideração é indispensável ao entendimento do comportamento dos azulejos na presença de sais.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a todos que tornaram possível o acesso aos locais e recolha de amostragem. Trabalho orientado pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), em Lisboa, sob projeto 0205/11/17684 e análises efetuadas no Laboratório HERCULES, em Évora. Estudo realizado no âmbito do doutoramento IIFA/UEVORA financiado pela Fundação Portuguesa para a Ciência e Tecnologia (FCT) sob protocolo IMC-PROP/5170/2011.

## Referências

- 1 Gupta, S., 'Sodium chloride crystallization in drying porous media: influence of inhibitor', tese de doutoramento, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (2013).
- 2 Balboni, E.; Espinosa-Marzal, R. M.; Doehne, E.; Scherer, G. W., 'Can drying and re-wetting of magnesium sulfate salts lead to damage of stone?', *Environmental Earth Sciences* **63**(7-8) (2010) 1463-1473, doi:10.1007/s12665-010-0774-1.
- 3 Ventolà, L.; Córdoba, A.; Vendrell-Saz, M.; Giraldez, P.; Vilardell, R.; Saline, M., 'Decorated ceramic tiles used in Catalan Modernist Architecture (c.1870 to c.1925): composition, decay and conservation', *Construction and Building Materials* **51** (2014) 249-257, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.10.083.
- 4 Antunes, J. L. F.; Tavares, D. S., 'The removal and replacing of architectural glazed tiles - azulejos. A case study', in *El Estudio y la Conservación de la Cerámica Decorada en Arquitectura*, ed. A. A. Balderrama, A. A. Vidal & I. B. Cardiel, ICCROM, Rome (2003) 22-27.
- 5 Borges, C.; Caetano, C.; Pessoa, J. C.; Figueiredo, M. O.; Lourenço, A.; Gomes, M. M.; Silva, T. P.; Veiga, J. P., 'Monitoring the removal of soluble salts from ancient tiles by ion chromatography', *Journal of Chromatography A*, **770**(1-2) (1997) 195-201, doi:10.1016/S0021-9673(97)00175-1.
- 6 Simões, J. M. S., *Azulejaria em Portugal no século XVIII*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (2010).
- 7 Mimoso, J. M., 'Levantamento em obra de patologias em azulejos históricos. Visitas realizadas em 2009-2010', relatório 22/2011 – NPC, LNEC, Lisboa (2011).
- 8 Zezza, F.; Macri, F., 'Marine aerosol and stone decay', *The Science of the Total Environment*, **167**(1-3) (1995) 123-143, doi:10.1016/0048-9697(95)04575-1.
- 9 Ludovico-Marques, M.; Chastre, C., 'Effect of salt crystallization ageing on the compressive behavior of sandstone blocks in historical buildings', *Engineering Failure Analysis* **26** (2012) 247-257, doi:10.1016/j.engfailanal.2012.08.001.
- 10 El-Gohary, M., 'Chemical deterioration of egyptian limestone affected by saline water', *International Journal of Conservation Science* **2**(1) (2011) 17-28.
- 11 Coussy, O., 'Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt', *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **54**(8) (2006) 1517-1547, doi:10.1016/j.jmps.2006.03.002.

**Recebido:** 2015-12-28

**Aceite:** 2016-06-05

**Online:** 2016-06-29



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>.