UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**O Impacto da Urina nas Rochas Graníticas em Fachadas e
Monumentos Históricos do Município de São Paulo**

ARANDA CALIÓ DOS REYS

Dissertação apresentada ao Programa
Geociências (Mineralogia e Petrologia)
para obtenção do título de Mestre em
Geologia.

Área de Concentração: Mineralogia
Experimental e Aplicada

Orientadora: Profa. Dra. Eliane
Aparecida Del Lama

SÃO PAULO
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a) via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:

Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Reys, Aranda Calió dos

O impacto da urina nas rochas graníticas em fachadas e monumentos históricos do Município de São Paulo / Aranda Calió dos Reys; orientadora Eliane Aparecida Del Lama. -- São Paulo, 2020.
99 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia) -- Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2020.

1. patrimônio pétreo. 2. alteração de rocha. 3. urina. 4. granito. 5. patrimônio construído. I. Del Lama, Eliane Aparecida, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

O impacto da urina nas rochas graníticas em fachadas e monumentos históricos do Município de São Paulo

ARANDA CALIÓ DOS REYS

Orientadora: Profa. Dra. Eliane Aparecida Del Lama

Dissertação de Mestrado

Nº 857

COMISSÃO JULGADORA

Dra. Eliane Aparecida Del Lama

Dra. Maria Heloisa Barros de Oliveira Frascá

Dr. Emilio Velloso Barroso

SÃO PAULO
2020

*À minha família,
Por sempre me apoiar, aconchegar e me acolher.
Obrigada por todo amor e carinho.
Minha base para o que der e vier.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Eliane Aparecida Del Lama por todo apoio, dedicação, paciência e compreensão. Quando eu comentava que em algum momento voltaria para a academia, ela sempre me respondia que no tempo certo eu voltaria. E, após doze longos anos, retornei a procurá-la no Instituto de Geociências (IGc-USP), a qual me propôs esse tema tão contemporâneo, inovador e estimulante! Agradeço pelo tempo dispendido e por compartilhar comigo todo seu conhecimento e sabedoria na área do patrimônio pétreo. Não tenho palavras pra descrever minha gratidão. Muito obrigada!

À minha amada mãe, Suely Calió, por ter me dado apoio (máximo) de sempre, e um suporte extra, o qual sem este, não seria possível vivenciar esse meu tão sonhado momento. Ela é o verdadeiro significado do termo “mão (mãe) pra toda obra”! E ao meu querido pai, Alan Reys, por sempre permanecer à disposição para me ajudar, e por oferecer inúmeros conselhos valiosos. Amo vocês!

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelos apoios financeiros.

À Audrey Schon do Laboratório de Química do IGc-USP, por se dedicar na reprodução da solução da urina artificial, objeto fundamental para o experimento realizado para minha dissertação.

Ao geólogo Lauro Dehira pelo período cedido e pelas fotos obtidas durante a visita de campo realizada no Cemitério da Consolação.

Ao geólogo Eduardo Quitete do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) por disponibilizar seu laboratório para realização de preparação de amostras e pelas leituras de ultrassom executadas pelos estimados colegas Vandir e Nilson.

Ao Isaac Sayeg do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IGc-USP por realizar o ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

Ao geólogo Fernando P. Araújo pelo tempo dispendido e coleta de amostras junto à Pedreira Viracopos.

Ao Samuca do Laboratório de Preparação de Amostras do IGc-USP pela preparação de corpos de prova.

À minha tia Sonia Calió por sempre estar em prontidão e por realizar um movimento na tomada do caminho para a solução do problema com meu notebook.

Ao Prof. Dr. Paulo Artaxo (Instituto de Física-USP), pela gentileza em me receber tão prontamente em sua casa, para realizar uma “operação emergencial” no meu notebook, quando este resolveu travar nos 45 minutos do segundo tempo.

Aos queridos docentes Prof. Dr. Antônio Gilberto Costa – UFMG; Dr. José Delgado Rodrigues – LNEC, Lisboa, Portugal; Profa. Dra. Eliane Aparecida Del Lama – USP; Prof. Dr. Fábio Soares de Oliveira – UFMG; Prof. Dr. Willi de Barros – UFMG; Prof. Dr. Mário Mendonça de Oliveira – UFBA; Arq. Catherine Gallois – IPHAN; Prof. George Wheeler – Metropolitan Museum of Art, do curso Conservação da Pedra realizado em dezembro de 2018, em Belo Horizonte (MG), os quais me proporcionaram grande aprendizado, por meio de seus conhecimentos, ensinamentos e experiências. Vocês ajudaram muito para compilação dessa minha dissertação.

Às minhas amigas de disciplinas (cursadas no período vigente) e/ou de laboratório: Andressa, Dani e Paty, pelas conversas intermináveis e adoráveis, além de apoio acadêmico.

Aos meus amigos do IGc-USP: Audrey, Marinês, Soninha, Roger, Leandro e Vani por todos os encontros divertidíssimos. Os cafés rendiam risadas mil. Devido à urina (artificial), tive a sorte em conhecê-los e pude vivenciar momentos tão leves e alegres com vocês!

Gostaria de deixar uma ressalva: todas as atividades realizadas no Cemitério da Consolação foram executadas com total respeito às famílias e suas crenças.

*“A cultura de um povo é o seu maior patrimônio.
Preservá-la é resgatar a história, perpetuar valores.
É permitir que as novas gerações,
Não vivam sob as trevas do anonimato”*

Nildo Lage

RESUMO

Reys, Aranda Calió dos, 2020, O impacto da urina nas rochas graníticas em fachadas e monumentos históricos do município de São Paulo [Dissertação de Mestrado], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 99 p.

A pedra é o material construtivo mais utilizado pelo homem desde os primórdios, devido a sua alta durabilidade e estética. Todavia, as obras arquitetônicas e monumentos pétreos são alvos constantes de alterações intempéricas e antrópicas. O objetivo deste estudo foi identificar as formas de alteração decorrentes de processos de degradação presentes em fachadas, revestimentos e monumentos graníticos, os quais foram expostos à ação da urina humana e/ou animal. Para tal foram avaliadas e identificadas as formas de degradação causadas pela ação da urina em três variedades de rochas graníticas utilizadas em edifícios/monumentos históricos da cidade de São Paulo: Granito Preto Piracaia, Granito Rosa Itupeva e Granito Cinza Itaquera. Esses litotipos foram escolhidos em razão do vasto uso no patrimônio construído na cidade de São Paulo. Por questões de salubridade, e devido à composição constante, decidiu-se utilizar urina artificial. O ensaio consistiu na exposição à urina, em ciclos de imersão e higienização das amostras que compuseram 30 ciclos, perfazendo 60 dias consecutivos de experimento. Nas primeiras 24 horas, os corpos de prova permaneciam parcialmente imersos na urina; enquanto no segundo dia, estes eram higienizados, sendo um lavado com água corrente; outro, com água sanitária; e, um terceiro que não era higienizado; simulando possíveis situações que ocorrem em ambientes urbanos, nos quais os monumentos estão inseridos. Para analisar as alterações formadas nos corpos de prova foi realizada a medição da variação cromática pelo método de espectrofotometria; análise composicional via microscopia eletrônica de varredura; e determinação da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, antes e depois do experimento. Os principais resultados obtidos foram surgimento de alterações cromáticas e cristalização de sais nos corpos de prova dos três tipos de granito. Dessa forma, foi comprovada a ação nociva da urina em rochas graníticas.

Palavras chave: urina, patrimônio pétreo, granito, alteração de rocha, patrimônio construído.

ABSTRACT

Reys, Aranda Calió dos, 2020, The impact of urine on the granite rocks in façades and historical monuments in the city of São Paulo [Master's Thesis], São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 99 p.

Due to its high durability and aesthetic, stone has been the construction material most used by humans since primordial times. However, architectural works and stone monuments are targets of constant degradation due to weathering and anthropic influences. The aim of this study was to identify the forms of alteration resulting from degradation processes in granite façades, claddings and monuments that have been exposed to the action of human urine. To this end, the forms of degradation caused by the impact of urine were assessed and identified in three varieties of granite rocks used in buildings/historical monuments of the city of São Paulo: Black Piracaia Granite, Pink Itupeva Granite and Gray Itaquera Granite. These lithotypes were chosen because of their widespread use in the built heritage of the city of São Paulo. For health reasons, and due to its constant composition, it was decided to use artificial urine. The tests consisted of exposure to urine in cycles of immersion and sanitizing of the samples that comprised 30 cycles, giving a total of 60 consecutive days of experiments. In the first 24 hours, the test specimens remained partially immersed in the urine, while on the second day they were sanitized, with one being washed with natural water and another with bleach; a third was not sanitized to simulate possible situations that occur in urban environments in which the monuments are inserted. To analyze the changes induced in the specimens, tests for chromatic alteration were performed by spectrophotometry, compositional analysis was performed by scanning electron microscopy, and the velocity of propagation of ultrasonic waves was determined before and after testing. After the test, chromatic alterations and crystallization of salts were found for the specimens of the three types of granite. In this way, the harmful action of urine on the granite rocks was demonstrated.

Keywords: urine, stone heritage, granite, alteration of rock, built heritage.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	XI
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
3.1 Levantamento Bibliográfico	7
3.2 Trabalho de Campo.....	7
3.3 Preparação dos Corpos de Prova	9
3.4 Petrografia	11
3.5 Procedimento para Fabricação da Urina Artificial	11
3.6 Ensaio de Alteração Acelerada	13
3.7 Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas	15
3.8 Espectrofotometria	16
3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	18
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1 Patrimônio Pétreo	21
4.2 Deterioração das Rochas	21
4.3 O Efeito da Urina no Patrimônio Pétreo.....	27
4.4 Ensaios de Alteração Acelerada.....	28
5. ROCHAS ESTUDADAS	31
5.1. Granito Cinza Itaquera	31
5.2. Granito Rosa Itupeva	38
5.3. Granito Preto Piracaia	43
6. RESULTADOS OBTIDOS	47
6.1 Ensaios de Alteração Acelerada.....	47
6.2 Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas	62
6.3 Espectrofotometria	67
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	77
7. DISCUSSÕES.....	85
8. CONCLUSÕES	93
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. GRANITO ROSA ITUPEVA, PEDREIRA VIRACOPOS.	8
FIGURA 2. PEDREIRA VIRACOPOS.	9
FIGURA 3. ANTIGA PEDREIRA DESATIVADA DO GRANITO ROSA ITUPEVA LOCALIZADA NO MUNICÍPIO DE ITUPEVA/SP.	10
FIGURA 4. EXEMPLO DE UM CORPO DE PROVA DO GRANITO PIRACAIA UTILIZADO NO ENSAIO DE ALTERAÇÃO ACELERADA (DIMENSÃO 7 x 7 x 7 CM).	10
FIGURA 5. SOLUÇÃO DE URINA ARTIFICIAL UTILIZADA NO ENSAIO DE ALTERAÇÃO ACELERADA.	14
FIGURA 6. CORPO DE PROVA NO INTERIOR DE UM RECIPIENTE UNITÁRIO, PARA EVITAR CONTAMINAÇÃO CRUZADA DAS AMOSTRAS.	14
FIGURA 7. ESPECTROFOTÔMETRO - MODELO CM-2500D. FONTE: KONICA MINOLTA	18
FIGURA 8. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DO IGC-USP,	19
FIGURA 9. FEIÇÕES DE DESTACAMENTO NO GRANITO ITAQUERA, QUE PODERIAM SER ORIUNDOS DA AÇÃO DA URINA.	24
FIGURA 10. FEIÇÕES DE DEGRADAÇÃO.	25
FIGURA 11. FEIÇÕES DE DEGRADAÇÃO	26
FIGURA 12. FEIÇÕES DE DEGRADAÇÃO.	27
FIGURA 13. BLOCO DO GRANITO ITAQUERA. EXEMPLAR DA ROCHA SÃ.	32
FIGURA 14. GRANITO ITAQUERA EM EMBASAMENTOS DE EDIFÍCIOS LOCALIZADOS NO CENTRO DE SÃO PAULO.	33
FIGURA 15. EXEMPLOS DE EMBASAMENTOS CONSTITUÍDOS DE GRANITO ITAQUERA.	34
FIGURA 16. MONUMENTO E EDIFÍCIOS CONSTITUÍDOS POR GRANITO ITAQUERA.	35
FIGURA 17. FACHADAS E EMBASAMENTOS CONSTITUÍDOS DE GRANITO ITAQUERA.	36
FIGURA 18. CEMITÉRIO DA CONSOLAÇÃO. MONUMENTOS CONSTITUÍDOS DE GRANITO ITAQUERA.	37
FIGURA 19. BLOCO DO GRANITO ITUPEVA OBTIDO NA PEDREIRA VIRACOPOS. EXEMPLAR DA ROCHA SÃ.	39
FIGURA 20. EDIFÍCIOS QUE APRESENTAM FACHADAS OU EMBASAMENTOS CONSTITUÍDOS COM O GRANITO ITUPEVA.	41
FIGURA 21. FACHADAS DE EDIFÍCIOS E JAZIGOS CONSTITUÍDOS PELO GRANITO ITUPEVA.	42
FIGURA 22. BLOCO DO GRANITO PRETO PIRACAIA. EXEMPLAR DA ROCHA SÃ.	44
FIGURA 23. FACHADAS DE EDIFÍCIOS CONSTITUÍDAS PELO GRANITO PIRACAIA.	45
FIGURA 24. JAZIGOS CONSTITUÍDOS DE GRANITO PIRACAIA PRESENTES NO CEMITÉRIO DA CONSOLAÇÃO. ..	46
FIGURA 25. CORPOS DE PROVA DO GRANITO ITUPEVA COM ALTERAÇÕES CROMÁTICAS NO 5º CICLO DO ENSAIO.	48
FIGURA 26. ALTERAÇÕES CROMÁTICAS NAS AMOSTRAS DO GRANITO ITAQUERA	49
FIGURA 27. CORPOS DE PROVA DO GRANITO PIRACAIA (5º CICLO DO ENSAIO):	50
FIGURA 28. CORPOS DE PROVA DO GRANITO ITUPEVA (8º CICLO DO ENSAIO).	51
FIGURA 29. UMIDADE INTENSA NA AMOSTRA DO GRANITO PIRACAIA (8º CICLO DO ENSAIO)	52
FIGURA 30. AMARELAMENTO DOS VÉRTICES DA FACE EMERSA DO GRANITO ITAQUERA (8º CICLO DO ENSAIO).	52
FIGURA 31. SAIS CRISTALIZADOS NO GRANITO PIRACAIA (15º CICLO DO ENSAIO):	53
FIGURA 32. FEIÇÕES DE ALTERAÇÃO (23º CICLO DO ENSAIO):	53
FIGURA 33. MARCA FORMADA NA FACE EMERSA (TOPO DO CORPO DE PROVA) DO PI-A	55
FIGURA 34. ALTERAÇÕES CROMÁTICAS (APÓS TÉRMINO DO ENSAIO).	55
FIGURA 35. FEIÇÕES ENCONTRADAS NAS LATERAIS DAS AMOSTRAS, APÓS 10 DIAS DO TÉRMINO DO ENSAIO:	57
FIGURA 36. ALTERAÇÕES OBSERVADAS APÓS UM ANO DEPOIS DO TÉRMINO DO ENSAIO.	58
FIGURA 37. FEIÇÕES APRESENTADAS NA AMOSTRA DO GRANITO PIRACAIA PI-E:	59
FIGURA 38. VELOCIDADES DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS X TEMPO (ANTES, APÓS E UM ANO DEPOIS DO ENSAIO.) – DIREÇÃO PARALELA.	64

FIGURA 39. GRÁFICOS DEMONSTRATIVOS DAS LEITURAS OBTIDAS ENTRE OS 3 TIPOS DE GRANITO, DE ACORDO COM OS DIFERENTES GRUPOS DE HIGIENIZAÇÃO (DIREÇÃO PARALELA).....	65
FIGURA 40. COMPARATIVO ENTRE AS VELOCIDADES DE PROPAGAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS, SEGUNDO DIREÇÃO PERPENDICULAR (APÓS O ENSAIO E DEPOIS DE 1 ANO DO FIM DO EXPERIMENTO).....	66
FIGURA 41. GRÁFICOS DEMONSTRATIVOS DAS LEITURAS OBTIDAS ENTRE OS TRÊS TIPOS DE GRANITO, DE ACORDO COM OS DIFERENTES GRUPOS DE HIGIENIZAÇÃO (DIREÇÃO PERPENDICULAR).	68
FIGURA 42 ILUSTRAÇÃO DE UM CORPO DE PROVA E AS LEITURAS REALIZADAS EM CADA FACE.	69
FIGURA 43. GRÁFICOS COMPARATIVOS DE REFLECTÂNCIA (%) X COMPRIMENTO DE ONDA (NM) DOS CORPOS DE PROVA DO GRANITO ITAQUERA:	71
FIGURA 44. GRÁFICOS COMPARATIVOS DE REFLECTÂNCIA (%) X COMPRIMENTO DE ONDA (NM) DOS CORPOS DE PROVA DO GRANITO ITUPEVA:	74
FIGURA 45. GRÁFICOS COMPARATIVOS DE REFLECTÂNCIA (%) X COMPRIMENTO DE ONDA (NM) DOS CORPOS DE PROVA DO GRANITO PIRACAIA:	76
FIGURA 46. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA ITA-B.	78
FIGURA 47. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA ITA-B.	79
FIGURA 48. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA ITU-B.	80
FIGURA 49. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA ITU-B.	81
FIGURA 50. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PI-B.	82
FIGURA 51. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PI-B.	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE URINA ARTIFICIAL UTILIZADA COMO REFERÊNCIA.	12
TABELA 2. FEIÇÕES OBSERVADAS NAS PORÇÕES DISTINTAS DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NO ENSAIO DE ALTERAÇÃO ACELERADA POR IMERSÃO PARCIAL DE URINA ARTIFICIAL.	60
TABELA 3. VELOCIDADES DE ONDAS ULTRASSÔNICAS OBTIDAS NOS CORPOS DE PROVA SEGUNDO A DIREÇÃO PARALELA.	63
TABELA 4. VELOCIDADES DE ONDAS ULTRASSÔNICAS OBTIDAS NOS CORPOS DE PROVA SEGUNDO A DIREÇÃO PERPENDICULAR.	66
TABELA 5 LEITURAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS (VALORES MÉDIOS) OBTIDAS NO GRANITO ITAQUERA.	70
TABELA 6 LEITURAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS (VALORES MÉDIOS) OBTIDAS NO GRANITO ITUPEVA.	73
TABELA 7. LEITURAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS (VALORES MÉDIOS) OBTIDAS NO GRANITO PIRACAIA.	75
TABELA 8. ÍNDICES FÍSICOS DOS TRÊS GRANITOS ESTUDADOS.	92

1. INTRODUÇÃO

Com o acelerado desenvolvimento urbano e crescimento das cidades, tornaram-se essenciais a identificação e a ação a serem realizadas no patrimônio cultural, a fim de preservar a memória e transmiti-la às próximas gerações.

No século XVIII, o Brasil contou com seu primeiro defensor da salvaguarda dos monumentos antigos, o Conde de Galveias (Dom André de Melo e Castro), vice-rei português no território brasileiro entre os anos de 1735-1749. Em 1742, ele encaminhou um parecer ao Governador de Pernambuco (Henrique Luiz Pereira Freire de Andrada), notificando que não estava de acordo com a transferência dos quartéis para o Palácio das Duas Torres, obra do Conde Maurício de Nassau, uma vez se tratar de um monumento histórico que resguardava memória da nação. Galveias recomendou que o governador construísse um novo quartel a fim de se preservar a integridade do edifício citado (Andrade, 1952).

O Brasil apresenta grande diversidade do patrimônio construído, com vários tipos de materiais pétreos observados em todo o país. Além da contribuição das rochas (principalmente, as calcárias) trazidas de Portugal e Itália, as rochas sedimentares foram as mais utilizadas nas regiões norte e nordeste do país, enquanto que no sudeste e sul predominaram as rochas metamórficas e ígneas. Os elevados custos para o transporte de materiais, a distância entre a costa litorânea e a ausência de vias de acesso, contribuíram para o uso histórico de rochas locais para fabricação dos monumentos e edificações brasileiras (Costa, 2016).

A cidade de São Paulo, recém-urbanizada no final do século XIX, estava em um processo de substituição de materiais de construção das paredes de taipas por tijolo, cal e pedras (Magalhães, 2006). Somente após a chegada da ferrovia é que foram implantados conjuntos urbanos com grupos de edifícios de caráter eclético (Marcondes, 2008). Nessa época foram construídos edifícios e monumentos de influência europeia. Muitos destes constituídos de granito ou mármore, que atualmente se apresentam degradados, o que compromete a estrutura estética do conjunto arquitetônico de São Paulo, umas das mais importantes cidades do Brasil.

Sendo assim, a configuração do Centro Velho de São Paulo remete diretamente aos processos de ocupação que originaram a formação da cidade, além das transformações pelas quais o município passou ao longo do tempo, desde sua formação até a virada do século XIX para o século XX (Ribeiro, 2010).

O patrimônio pétreo paulistano carece de boas práticas em conservação e restauro. Dentre outras causas, as formas de degradação estão intimamente ligadas aos procedimentos inadequados na conservação das obras (Frasca, 2003).

A deterioração de monumentos e fachadas de edifícios (pichação, sujeira, vandalismo, entre outros) no município de São Paulo ocorrem em decorrência da desvalorização da sociedade perante seu patrimônio arquitetônico e pela falta de incentivo governamental frente ao patrimônio cultural. Torna-se assim urgente realizar e fomentar projetos que visem encontrar meios e métodos eficientes para a salvaguarda de obras patrimoniais de grande importância para as cidades.

O CONPRES - Conselho Municipal de Preservação do Patrimônio Histórico, Cultural e Ambiental da Cidade de São Paulo, é o órgão municipal que legisla sobre o patrimônio, realiza tombamento de edifícios, monumentos, praças e viadutos com a finalidade de salvaguarda.

Os projetos científicos que investigam processos intempéricos e formas de degradação correlacionados com mineralogia e petrografia são poucos conhecidos por conservadores-restauradores. Mas já estão disponíveis na literatura várias pesquisas sobre os monumentos e edifícios da cidade de São Paulo (Reys, 2006; Del Lama et al., 2008; Reys et al. 2008; Gimenez, 2010; Grossi, 2013; Gimenez e Del Lama, 2014; Kuzmickas e Del Lama, 2014; Grossi e Del Lama, 2015; Grossi et al., 2015; Grossi, 2016; Del Lama et al., 2016; Gimenez, 2018; Del Lama et al., 2018). Em muitos casos, profissionais de diversas áreas encontram dificuldade em assumir uma tomada de decisão, frente às feições de degradação presentes em fachadas de edifícios ou monumentos construídos com materiais pétreos, por não compreenderem a geologia e sua especificidade. Dessa forma, o geólogo tem papel fundamental na caracterização da pedra e os mecanismos de degradação a ela associados (Di Benedetti, 2006). Todavia, contraditoriamente, este profissional é

ainda pouco empregado em diagnósticos realizados em estudos de conservação e restauração de patrimônio constituído de materiais pétreos.

O patrimônio pétreo deteriora-se, além dos fatores naturais e intrínsecos à pedra, também devido a fatores antrópicos, como a poluição, o vandalismo e a urina.

A literatura é muito carente de trabalhos que tratam do efeito da urina nos monumentos. Pode ser que o tema reflita questões sócio-culturais em países emergentes, sendo um problema mais recorrente do que nos países desenvolvidos.

Em grandes centros urbanos, como é o caso de São Paulo, os monumentos acabam sendo expostos à urina, devido à presença de inúmeros moradores de rua que não contam com instalações para suas necessidades fisiológicas; além de práticas inadequadas de alguns transeuntes, farristas e boêmios, não atentos para causas patrimoniais. Na tentativa de preencher esta lacuna, este trabalho abordará o comportamento de granitos paulistas frente a este agente de degradação.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi investigar, identificar e reproduzir experimentalmente as possíveis alterações presentes em material pétreo de edifícios e monumentos expostos à ação da urina humana e/ou de animais, uma vez que se constata a ocorrência dessa prática no Centro Velho da cidade de São Paulo, devido à grande população de moradores de rua, os quais se deparam com carência de equipamentos sanitários; e práticas inadequadas de alguns transeuntes, farristas e boêmios, não despertados para a causa do valor ao patrimônio municipal; além da constatação de odores constantes de urina que exalam nessas regiões. Para comprovação dessa premissa, foram executados ensaios de alteração acelerada com utilização de urina artificial em amostras dos granitos Preto Piracaia, Rosa Itupeva e Cinza Itaquera, rochas amplamente utilizadas no patrimônio histórico paulistano.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram escolhidas 03 rochas de acordo com suas características petrográficas e cromáticas: Granito Preto Piracaia (rocha máfica preta), Granito Rosa Itupeva (rocha félsica rosa) e Granito Cinza Itaquera (rocha félsica cinza). Esses 03 litotipos foram escolhidos em razão de seus vastos usos no patrimônio construído da cidade de São Paulo.

O trabalho foi realizado nas etapas enumeradas a seguir.

3.1 Levantamento Bibliográfico

Os tópicos pesquisados foram sobre estudos químicos a respeito da composição da urina humana; conceitos e definições sobre patrimônio; intemperismo acelerado; alteração de rochas ígneas; e história e arquitetura do município de São Paulo. Trabalhos tratando dos efeitos da urina em rochas, não foram encontrados.

3.2 Trabalho de Campo

Das amostras estudadas, havia disponibilidade de blocos do Granito Piracaia e do Granito Itaquera no Laboratório de Estudos do Patrimônio Cultural do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), coletadas em projetos prévios, e que foram utilizados neste trabalho.

Para a coleta de amostra do Granito Itupeva foi realizada visita à Pedreira Viracopos (Figuras 1 e 2), localizada na Estrada do Moinho, Km 2,5, Fazenda Tocantins, município de Itupeva, São Paulo. Previamente foi solicitada autorização para entrada na mina.

Figura 1. Granito Rosa Itupeva, Pedreira Viracopos.

A) Afloramento da pedreira. Notar a diferenciação, quanto a cor das rochas: porção da base de cor rosa (levemente arroxeadada) e porção do topo, cor ocre e avermelhada, sendo esta última, devido ao intemperismo. B) Aspecto macroscópico com presença de enclave máfico. C) Frente de lavra inativa. D) Bancadas da pedreira.

Esta pedreira iniciou suas atividades na década de 70, quando a Camargo Correia explorou-a para a construção da Rodovia dos Bandeirantes. Quando esta foi finalizada, a pedreira foi desativada. Em 2014, as atividades foram retomadas, mas em seguida paralisadas novamente. No ano seguinte, uma terceira companhia comprou a pedreira, Embu S.A., sendo a atual proprietária (Figura 2).

Figura 2. Pedreira Viracopos.

A) Planta de Britagem para beneficiamento e produção de agregados da Embu S.A. Equipamentos para trituração de pedra. B) Equipamento usado para abertura da frente de lavra, para extração do Granito Itupeva.

Foi visitada também uma pedreira desativada (Figura 3) na cidade de Itupeva, que atualmente funciona como Praça de Eventos e onde são realizados shows para a comunidade local.

Cabe ressaltar que os blocos de Granito Itupeva foram coletados em ambas as pedreiras, sendo que, na antiga mineração (pedreira desativada), os blocos já se encontravam destacados e situados na parte inferior do afloramento rochoso.

3.3 Preparação dos Corpos de Prova

O bloco do Granito Preto Piracaia foi encaminhado ao IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo) para preparação e corte de 4 corpos de prova. Já os blocos dos granitos Cinza Itaquera e Rosa Itupeva foram serrados no próprio IGc-USP, perfazendo 8 amostras adicionais, totalizando 12 corpos de prova. As amostras foram nomeadas de acordo com sua origem: ITU (Itupeva), ITA (Itaquera) e PI (Piracaia), seguidos de letras (A, B, e C), utilizados no ensaio de

alteração acelerada. Os corpos de prova foram dimensionados em cubos de aproximadamente 7 x 7 x 7 cm (Figura 4).

Figura 3. Antiga pedreira desativada do Granito Rosa Itupeva localizada no município de Itupeva/SP.
A) Praça de Eventos. B) Afloramento do Granito Itupeva.

Figura. 4. Exemplo de um corpo de prova do Granito Piracaia utilizado no ensaio de alteração acelerada (dimensão 7 x 7 x 7 cm).

3.4 Petrografia

A caracterização petrográfica foi realizada nos 3 tipos de rochas graníticas em microscópio Olympus BX-40 do Laboratório de Microscopia Óptica do IGc-USP. A descrição petrográfica foi baseada na análise de lâminas delgadas de aproximadamente 30 µm confeccionadas previamente aos ensaios de alteração, com intuito de descrever a mineralogia presente, estimar visualmente sua composição e classificar a rocha segundo o diagrama QAPF (Streckeisen, 1976).

3.5 Procedimento para Fabricação da Urina Artificial

Brooks e Keevil (1997) desenvolveram uma urina artificial com propriedades semelhantes às encontradas na urina humana, para uso em uma ampla gama de experimentos que modelam o crescimento e a fixação de patógenos urinários no ambiente clínico, considerando que se trata de uma substituta adequada para ensaios com urina. Em seu experimento, a urina artificial foi solidificada com ágar, o que permitiu a recuperação de uma ampla gama de patógenos urinários positivos e negativos à uréase (enzima que catalisa a hidrólise da ureia em dióxido de carbono e amônia).

Neste estudo, por questões de salubridade optou-se também por utilizar urina artificial, sendo ainda vantajosa a sua utilização devido ao fato de sua composição ser sempre constante, diferentemente da urina humana que pode variar na sua composição. Os experimentos e preparações das soluções de urina artificial foram realizados no Laboratório de Química/ICP-MS do IGc-USP.

A urina artificial aqui utilizada foi a proposta por Chutipongtanate e Thongboonkerd (2010), obtida pela média de urina humana normal, cuja composição-referência está apresentada na Tabela 1. As concentrações citadas na tabela referem-se à quantidade de reagentes dissolvidos em 200 ml de água deionizada.

Tabela 1. Composição da solução de urina artificial utilizada como referência.
(Modificado de: Chutipongtanate e Thongboonkerd, 2010).

SUBSTÂNCIA	PESO (g)
CaCl ₂ .2H ₂ O (cloreto de cálcio dihidratado)	0,089
NaCl (cloreto de sódio)	0,634
Na ₂ SO ₄ (sulfato de sódio)	0,258
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O (citrato de sódio dihidratado)	0,297
KCl (cloreto de potássio)	0,450
NH ₄ Cl (cloreto de amônio)	0,161
CH ₄ N ₂ O (ureia)	2,427
C ₄ H ₇ N ₃ O (creatinina)	0,090
Ph	6,2
C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ (ácido úrico)	0,034
Na ₂ HPO ₄ (fosfato dissódico)	0,011
MgSO ₄ .7H ₂ O (sulfato de magnésio)	0,100
NaHCO ₃ (bicarbonato de sódio)	0,034
NaC ₂ O ₄ (oxalato de sódio)	0,003
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O (fosfato de sódio monobásico)	0,100

Inicialmente, para a preparação da urina, os produtos foram sendo adicionados aleatoriamente, em 200 ml de água deionizada. A solução foi encaminhada para o agitador magnético *Fisatom*, com temperatura em torno de 50°C. No dia seguinte, a solução apresentava floculação de coloides brancos suspensos e estes, com o passar dos dias, foram se tornando mais intensos e em maior quantidade. Sendo assim, foi decidido preparar uma nova solução.

Após inúmeras tentativas, foi obtida uma solução ideal (Figura 5), a qual não apresentava coloides em suspensão. Definiu-se uma metodologia focando inicialmente na dissolução do cátion Na, em todas suas formas aniônicas (respectivamente: cloreto, bicarbonato, sulfato, fosfato, oxalato e citrato); posteriormente, foi adicionado o cloreto de amônio. Os reagentes biológicos foram acrescentados em seguida; finalizando com o sulfato de Mg e o cloreto de Ca. O cálcio foi reservado por último, uma vez que esse componente pode ter sido o

responsável pelo surgimento da floculação em suspensão ocorrida na primeira versão da solução.

Cada reagente era pesado na balança *Mettler Toledo AG 245*, para em seguida, ser inserido na solução. Após cada reagente adicionado, a solução era agitada manualmente. Quando finalizado o processo de adição de todos os componentes, a solução foi aquecida com temperatura média entre 50°C e 60°C; além disso, foi medido o pH da solução. Esse processo de ajuste do pH era realizado paralelamente à adição dos componentes na solução, por meio do uso de ácido clorídrico (1:4) até a obtenção do pH de 6,2.

A partir do êxito dessa segunda solução, houve a tentativa de se ajustar o pH da solução anterior, que permaneceu reservada, por apresentar coloides brancos em suspensão, utilizando-se inicialmente, ácido sulfúrico, e em seguida, ácido clorídrico, com posterior aquecimento da solução. Quando obtido o pH de 6,2, todos os coloides em suspensão foram dissolvidos.

Por fim, foi preparada uma solução concentrada de urina, a partir dos procedimentos do segundo experimento, a qual foi armazenada e usada durante grande parte do primeiro mês do ensaio de imersão parcial. A cada dia alternado, 1/20 da solução concentrada era diluída em 200 ml de água deionizada a fim de se obter a urina artificial proposta. Após os primeiros vinte dias do ensaio de imersão, foram utilizadas a solução do experimento “com pH ajustado”, seguida de uma nova solução concentrada preparada com base no prosseguimento das atividades experimentais descritas nessa seção.

3.6 Ensaio de Alteração Acelerada

Ensaio de alteração acelerada são realizados para simular processos de deterioração de rocha, em relação a processos de intemperismo em tempos reduzidos em relação do que ocorre naturalmente. Os ensaios de alteração foram realizados no Laboratório de Estudos do Patrimônio Cultural do IGc-USP, por meio da imersão parcial de amostras em urina artificial (Figura 5).

Foram propostos 30 ciclos de ensaio de alteração, totalizando 60 dias de execução de monitoramento diário, com o registro das alterações. Em cada ciclo

foram executadas duas etapas: primeiramente, 3 corpos de prova (para cada granito) foram submetidos à exposição em solução de urina artificial, onde cada amostra era imersa até cobrir um terço de sua altura, a partir da base. Uma quarta amostra, para cada tipo de granito, foi reservada como *contraparte*, para posterior efeito comparativo. Esta fase de imersão parcial durava 24 horas. Para evitar eventual contaminação cruzada entre os corpos de prova, cada um permaneceu em recipiente unitário (Figura 6). Para simular o ambiente externo, no qual o monumento ou a fachada de um prédio estariam expostos, optou-se por deixar os corpos de prova em local onde havia incidência solar em boa parte do dia.

Figura 5. Solução de urina artificial utilizada no ensaio de alteração acelerada.

Figura 6. Corpo de prova no interior de um recipiente unitário, para evitar contaminação cruzada das amostras.

Após as 24 horas da primeira etapa, foram registradas as eventuais modificações ocorridas, como por exemplo, alterações cromáticas e presença de sais; e em seguida, as amostras foram higienizadas, descartando-se as soluções de urina artificial.

Depois, o ensaio era dividido em 3 procedimentos de limpeza. No primeiro, um conjunto de corpos de prova não passava por limpeza (ITA-A, ITU-A e PI-A). Estes eram apenas secados com pano, e depois permaneciam no ambiente, para finalização da secagem natural. No segundo, as amostras eram higienizadas com água corrente (ITA-B, ITU-B e PI-B); e no terceiro eram lavadas com solução de água sanitária (hipoclorito de sódio – NaClO – pH entre 10,0 e 11,2) e água corrente (ITA-C, ITU-C e PI-C). Esta solução era preparada com diluição de 200 ml de água sanitária para 1 l de água corrente, com base no recomendado no produto Daclor (com cloro ativo de 2,5%) da empresa Total Química, para fins de desinfecção. Após a lavagem e secagem das amostras, estas eram dispostas com as bases, as quais foram imersas, voltadas para cima, de forma a proporcionar um meio facilitador da evaporação da solução de urina, eventualmente armazenada nos poros e descontinuidades das pedras. Essa etapa, transcorrida nas 24 horas subsequentes da primeira, finalizava um ciclo de 48 horas.

A solução diluída de água sanitária em água corrente foi utilizada com objetivo de simular atividades frequentes ocorridas no Centro Velho de São Paulo, onde comerciantes e funcionários da prefeitura fazem uso dessa solução para higienizar calçadas e fachadas de edifícios, as quais são expostas à ação de urina humana e/ou de animais.

3.7 Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas

O ensaio para determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica é de valiosa importância para avaliação da degradação de patrimônio pétreo, uma vez que permite aferir o grau de coesão e alteração interna das rochas, sem influenciar na integridade do corpo de prova, uma vez que se trata de um método não-destrutivo. Além disso, é de fácil transporte, já que se trata de um aparelho portátil e, com isso, é passível de utilizá-lo em atividades de campo.

A velocidade de propagação de ondas é influenciada por fatores intrínsecos e extrínsecos da rocha, tais como: temperatura, clima, natureza da rocha, densidade, coesão entre os minerais, tamanho dos grãos, grau de porosidade, entre outros.

O equipamento utilizado foi o modelo *Pundit MPS*; juntamente com dois transdutores (150 kHz); e gel acoplante ultrassônico, usado para oferecer melhor contato dos terminais com o corpo de prova. Foi usado também paquímetro modelo *Kingstools*, com precisão de 0,05 mm para medição das dimensões da amostra. O ensaio foi realizado no IPT, em duas fases distintas: uma antes e outra depois da realização do ensaio de alteração acelerada, para a verificação da ocorrência de alteração da sanidade e características internas das respectivas amostras.

A técnica utilizada consistiu no uso de dois terminais (transdutores) que eram arranjados em lados opostos dos corpos de prova, configurando um sistema baseado em um emissor e um receptor de ondas mecânicas. A velocidade de propagação de ondas ultrassônicas é determinada pela distância entre os transdutores sobre o tempo de percurso do pulso no corpo de prova.

Para cada amostra, foram realizadas medidas segundo duas direções em relação ao nível da solução da urina: uma, considerada longitudinal, acompanhando o nível da urina artificial nos corpos de prova, e outra, segundo a direção transversal à anterior, ou seja, no topo e base da amostra.

3.8 Espectrofotometria

A luz visível compreende o espectro das ondas eletromagnéticas que se situam no intervalo de comprimento de 380-400 nm até cerca de 700-780 nm.

A cor é definida por 3 características: a matiz ou tonalidade, o brilho ou luminosidade e a saturação ou croma. A matiz é a cor definida pelo comprimento de onda (claridade). O brilho é a luminosidade da cor, referente à proximidade do branco ou preto. A croma é definida como sendo o grau de pureza da cor (saturação). De acordo com o sistema CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), o espaço de cor $L^*a^*b^*$ (CIELAB) avalia as cores uniformemente, correlacionando os valores de cor com a percepção visual. O L^* representa o valor de luminosidade da cor, a^* pode variar do verde para o vermelho e b^* do amarelo

para o azul. O ΔE refere-se à diferença total de cor e é determinado por meio da seguinte fórmula:

$$\Delta E^* = [\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2]^{1/2}$$

Sendo assim, o método de espectrofotometria foi utilizado nesse projeto para avaliação da cor no espaço (CIELab), possibilitando obter as características cromáticas das rochas sem uso de subjetividade, uma vez que os dados tratados se referem a números e valores analíticos.

O espectrofotômetro mede a refletância do objeto na região do espectro visível, ou seja, mede a luz refletida do objeto em cada comprimento de onda. O aparelho utilizado foi o modelo CM-2500D (Figura 7), fabricado pela Konica Minolta. Este equipamento portátil apresenta abertura fixa de 8 mm e ângulo de observação de 10°. Os dados analíticos foram tratados por meio do programa OnColor e as análises foram realizadas no Laboratório de Estudos do Patrimônio Cultural do IGc-USP.

Anteriormente ao início do ensaio de alteração, foi realizada a primeira medição de cor dos corpos de prova. Foram executadas 6 leituras por face de cada amostra, totalizando 432 medidas, referentes às 12 amostras estudadas: 3 contraprovas, além das 9 utilizadas no ensaio (3 para cada granito). Posteriormente à finalização do ensaio de alteração, novas medidas foram realizadas, totalizando 324 pontos.

Figura 7. Espectrofotômetro - modelo CM-2500D. Fonte: Konica Minolta (<https://sensing.konicaminolta.us/products/cm-2500d-spectrophotometer/>).

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento (Figura 8) de alta resolução e aumento na ordem de 10.000 vezes. É um método de fácil preparação das amostras e apresenta alta profundidade de foco.

Produz imagens pela varredura da superfície da amostra através de um fino feixe de elétrons. Essa interação gera emissão de elétrons secundários, os quais fornecem imagens da superfície ou morfologia da amostra; elétrons retroespalhados, que fornecem as diferenças composicionais, os quais se apresentam como variações de tonalidade na imagem; além de energia dispersiva, por meio da identificação dos raios X emitidos pela amostra. Essa detecção pode ser realizada, tanto pela medida de sua energia, como do seu comprimento de onda, permitindo a identificação de elementos químicos presentes na amostra.

Sendo assim, essa técnica combina análises químicas com microestruturas, sendo possível a obtenção de dados semiquantitativos e qualitativos da amostra.

As amostras foram preparadas em stubes de $\frac{1}{4}$, fixadas com fita adesiva de carbono, e as análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Geocronologia de Alta Resolução do IGc-USP. A coleta dos materiais foi realizada pela aproximação de fita de carbono adesiva aos sais formados nas

superfícies das amostras. As análises foram realizadas à pressão de 60 (Pa), 20 Kv (voltagem), com baixo vácuo e aumento de 35 vezes.

Figura 8. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do IGc-USP, Tipo VPESEM (Variable Pressure and Environmental Scanning Electron Microscope), modelo QUANTA 250, da marca FEI, equipado com um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X, modelo INCA 300, com detector de estado sólido Si(Li) com janela de 80 mm², da marca Oxford Instruments Limited.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Patrimônio Pétreo

A pedra foi o material mais utilizado na construção de obras arquitetônicas. Quando vamos analisar a História da Arquitetura, podemos entender a importância desse material, dada sua relevância em revestimentos ou adornos em edifícios históricos e atuais. O homem passou a introduzir materiais pétreos também como ornamento das estruturas e fachadas de suas construções, as quais se diferenciam e se destacam pela grande variedade de estruturas, cores e texturas características (Oliveira, 2016).

No decorrer da história, o uso da pedra constituiu um componente indiscutível na formação das cidades, devido a sua capacidade de ser transformada e de perdurar no tempo, ou seja, a utilização de pedras em revestimentos de um edifício confere uma maior durabilidade para a sua composição, quando comparada com revestimentos de argamassa, por exemplo. A baixa manutenção e apelo estético (conferido pela cor, textura e estrutura) são outras características que tradicionalmente pautam a especificação de pedras para cobrir fachadas. Além disso, a pedra é um material atemporal e apresenta papel importante na evolução dos sistemas construtivos (Candeias, 2014).

Com o passar do tempo, todo material altera seu caráter, qualidade e função de acordo com o grau de deterioração e com o ambiente no qual está inserido. Sendo assim, preservar um patrimônio cultural é prolongar a vida útil dessa matéria, sem que haja perda da mensagem arquitetônica e artística da obra.

4.2 Deterioração das Rochas

A deterioração das rochas inicia primeiramente na natureza, quando estas entram em contato com as condições atmosféricas, que juntamente com o clima, contribuem para a ação da alteração intempérica.

Comparando-se com a escala do tempo de vida humana, o intemperismo ocorre lentamente devido à composição das rochas mais resistentes, que retardam as reações de degradação. Mas quando há influência antrópica, este processo pode

se acelerar devido ao aumento na concentração de poluentes, o teor de partículas que aderem à superfície das obras e o vandalismo (Reys et al., 2008).

Os mecanismos físicos e químicos atuantes nas superfícies dos materiais das edificações e monumentos podem ser intensificados nos centros urbanos devido à ação de poluentes, e essa taxa de deterioração será diretamente proporcional ao ambiente em que estão expostos (fatores extrínsecos, como pH, temperatura, presença de água, entre outros); somado com os materiais envolvidos, ou seja, fatores intrínsecos (natureza, porosidade e fraturas). Além disso, ações biológicas também atuam na superfície das rochas, por meio de atividades de microorganismos, como líquens, musgos, bactérias e fungos.

Os granitos apresentam alta durabilidade, entretanto, não estão salvos dos processos intempéricos (ou ações antrópicas) e sendo assim, em detrimento das condições ambientais em que são submetidos, podem apresentar diferentes formas e graus de degradação.

Os monumentos e as fachadas estão sujeitos às ações de diversas formas exógenas de degradação, entre elas: sais, chuva ácida, biocolonização, enchentes, umidade e poluição. Entre as características intrínsecas da rocha, a porosidade e a presença de espécies mineralógicas solúveis (carbonatos e sulfatos) ou de volume variável dependendo do grau de umidade (argilominerais expansivos) são as mais importantes no intemperismo de um material. Costa (2016) indicou que os diferentes processos de alteração e degradação dos materiais pétreos estão intimamente relacionados às propriedades intrínsecas dos próprios materiais.

Após exposição a uma ou mais ações supracitadas, as rochas podem apresentar feições de degradação. O ICOMOS (2008) elaborou um glossário onde foram apresentados alguns termos gerais, os quais serviram como guia para a descrição de formas de deterioração encontradas nos materiais pétreos constituintes de monumentos do Centro Velho de São Paulo e jazigos presentes no Cemitério da Consolação (Figuras 9 a 12).

A cristalização de sais é uma das causas da deterioração das construções antigas e modernas. Segundo Wilczynska-Michalik (2004), a cristalização de sais

tem um alto poder destrutivo nas rochas, em especial as mais porosas e em áreas urbanas, principalmente as poluídas. Esse fenômeno ocorre a partir de soluções aquosas que se tornam supersaturadas (Delgado Rodrigues e Gonçalves, 2006). Essa feição de degradação, ocorrida em virtude do clima, está em estudo há décadas em todo o mundo, principalmente em áreas costeiras.

A supersaturação da solução e a localização da cristalização são fatores que determinam o tamanho do dano da cristalização salina na rocha. Esses fatores estão relacionados às taxas de evaporação, características da porosidade da rocha, propriedades físicas da solução e fatores ambientais. Segundo Navarro e Doehne (1999), a combinação desses fatores determina se a cristalização resultará em subflorescência prejudicial ou eflorescência inofensiva.

Segundo Delgado Rodrigues e Gonçalves (2006), os sulfatos e carbonatos alcalinos apontam para origem baseada em restauros anteriores feitos com argamassa (cimento Portland ou cal hidráulica), enquanto que os nitratos indicam origem animal (dejetos de animais, por exemplo).

Um exemplo da contribuição animal na formação de sais é apresentado em Uchida et al. (1999), que discutem a deterioração dos arenitos nos monumentos de Angkor. Devido à gipsita e minerais fosfatados serem encontrados nas rochas alteradas, relacionou-se que a deterioração era atribuída à eflorescência advinda dos excrementos dos morcegos que viviam nos templos. A evaporação da água da chuva causa cristalização de gipsita e dos minerais fosfatados no interior das rochas, como em suas superfícies. A formação dos cristais cria exfoliações em razão das eflorescências distinguidas nos planos acamadados e esse fato ocorre devido à orientação das clivagens das micas (biotita e muscovita).

Matsukura et al. (2004) investigou uma fábrica de tijolos em Nogi (Japão), no qual o objeto de estudo era um forno, construído em 1889 em alvenaria. Este se encontrava inativo desde 1971, entretanto, apresentava grande distribuição espacial de eflorescência salina. No caso, a cristalização dos sais estava relacionada à solubilidade da água salina em função da temperatura e a umidade relativa para cada sal diagnosticado, ou seja, os sais estavam intimamente ligados ao microclima da região.

Sendo assim, a cristalização de sais gera uma tensão interna nos poros do material, que causa a degradação das rochas e essa feição é nitidamente mais problemática em substratos com índice de porosidade mais alto.

Figura. 9. Feições de destacamento no Granito Itaquera, que poderiam ser oriundos da ação da urina.
A) Embasamento da Igreja Nossa Senhora do Carmo. Foto: Eliane A. Del Lama.
B) Embasamento do Teatro Municipal. C) Fachada de edifício. D) Batente de edifício.

Figura. 10. Feições de Degradação

A) Mancha de umidade (indicação de possível presença de urina). Fachada do Palácio da Justiça constituída de Granito Itupeva. B) Alteração Cromática. Fachada do Palácio da Justiça (Granito Itupeva). C) Mancha. Fachada do Shopping Light constituída de Granito Itupeva. D) Graffiti. Fachada da Igreja Nossa Senhora do Carmo constituída de Granito Itaquera.

. Figura 11. Feições de Degradação .

A) Destacamento em área na fachada do edifício da Secretaria da Justiça constituída de Granito Itaquera. B) Mancha de umidade (indicação de possível presença de urina) na fachada do edifício da Secretaria da Justiça constituída de Granito Itaquera. C) Mancha e depósito formados devido à atividade religiosa, no pé de um jazigo constituído pelo Granito Itaquera. D) Desagregação (pulverização). Fachada do Edifício Santa Lídia constituída de Granito Piracaia. E) Depósito superficial. Jazigo constituído pelo Granito Itupeva.

Figura 12. Feições de Degradação.

A) Depósito. Estátuas constituídas pelo Granito Itaquera na porção frontal da Catedral Metropolitana de São Paulo. B) Alteração cromática. Jazigo constituído pelo Granito Itupeva.

4.3 O Efeito da Urina no Patrimônio Pétreo

A urina é um líquido excretado pelos rins por meio das vias urinárias. Sua composição química é de particular interesse para os médicos, nutricionistas e cientistas ambientais, porque revela informações importantes não só sobre a saúde das pessoas, mas também sobre o que elas comem, o que bebem, as drogas que estão usando, e a quais poluentes estão sendo expostas.

A composição química da urina humana foi descoberta em 2013, na Universidade de Alberta (Canadá), comprovando ser muito mais complexa do que se imaginava. É um líquido estéril, fácil de obter em grandes volumes e livre de proteínas ou lipídios. Além disso, este resíduo biológico apresenta produtos de decomposição metabólica de uma ampla variedade de alimentos, bebidas, medicamentos, contaminantes ambientais, resíduos metabólicos e subprodutos bacterianos (Bouatra et al., 2013).

Na bibliografia consultada, estudos referentes à urina eram relacionados, quase que exclusivamente, à saúde. Dessa forma, as referências pertinentes ao

estudo dessa substância, para fins de avaliação de seu impacto nos materiais pétreos, não são muito comuns no meio acadêmico.

Ribeiro et al. (2011) investigaram patologias encontradas em rochas quando submetidas à urina humana. Os materiais estudados basearam-se em 8 tipos de granitos, 1 calcário e 1 mármore, os quais foram imersos parcialmente na urina durante sete dias. Os resultados indicaram manchamentos de colorações amarela clara à amarela amarronzada. Os autores atribuíram essas alterações à porosidade de cada rocha e, conseqüentemente, a correlação desta com o teor de ferro das amostras, uma vez que, quanto maior a porosidade, maior a absorção da solução pela rocha, favorecendo o processo de oxidação.

4.4 Ensaios de Alteração Acelerada

O intemperismo físico trata de desagregações das rochas diante de suas exposições frente às variáveis: alterações de temperatura e pressão (deformações das rochas em decorrência de compressão e descompressão dos materiais), ação antrópica e atuação de agentes biológicos. O intemperismo químico (decomposição) trata da ação da água (e outros solventes) que percola um material rochoso carreando consigo elementos que irão reagir com os minerais, os quais serão transformados em outros produtos, sempre tendendo a produzir outros mais estáveis, por meio das reações de hidratação, oxidação, dissolução, entre outras. Há ainda o intemperismo biológico, devido à decomposição de materiais orgânicos por meio da ação de microrganismos.

Os ensaios de alteração acelerada referem-se a simulações realizadas em laboratório, para se estudar os mecanismos de deterioração de rochas advindos da interação entre as características mineralógicas e granulométricas dos materiais pétreos, e aquelas pertinentes ao ambiente externo (meio ambiente e suas variáveis), ao qual a rocha está submetida, diante de situações potencialmente degradantes; ou seja, esses ensaios tem por objetivo avaliar a ação de agentes intempéricos supracitados nas rochas, além da própria atuação antrópica. Esta última, por sua vez, pode ser medida pela interação do substrato rochoso e poluentes advindos da queima de combustíveis.

Alguns autores realizaram estes ensaios em diferentes tipos de rochas.

Frascá e Yamamoto (2003) estudaram a deterioração de rochas graníticas em edificações e monumentos através de ensaios de alteração acelerada. Foi observada oxidação da rocha e de minerais em todas as simulações realizadas, devido ao comportamento do ferro em pH ácido (simulação de exposição de dióxido de enxofre e imersão parcial em ácido sulfúrico) em ambientes exógenos. Ressalta-se que o amarelamento de algumas rochas foi relacionado à oxidação e remobilização de ferro. Além disso, foram observados cristalização de sais e clareamento da rocha em câmaras de dióxido de enxofre e imersão parcial em ácido sulfúrico.

No mesmo ano, Meyer et al. (2003) avaliaram os principais fatores petrográficos condicionantes da resistência ao ataque químico (cloreto de amônia, ácido cítrico, ácido clorídrico, além de soluções básicas) em rochas de revestimento. Foram estudados dez tipos de rochas silicáticas (granitos, monzonitos e sienitos) oriundos dos estados de Minas Gerais e São Paulo. Os resultados demonstraram que os granitos resistiram melhor ao ataque dos agentes agressivos, apresentando classe de resistência baixa apenas em relação ao ácido clorídrico. Além disso, confirmaram que a alta durabilidade desses materiais pétreos deve-se à quantidade elevada dos minerais quartzo e feldspato, além da baixa concentração de minerais micáceos.

Becerra e Costa (2007) avaliaram a durabilidade de 6 tipos de granitos brasileiros frente à ação do mesmo método laboratorial e confirmaram que o grau de microfissuramento e a constituição mineralógica foram considerados os fatores petrográficos mais importantes na determinação da alterabilidade. Foram usados os ensaios de lixiviação estática, lixiviação dinâmica, exposição a vapores de ácido sulfuroso e ensaio de cristalização de sais.

Frascá et al. (2015) estudaram possíveis alterações nas superfícies de rochas, quando estas entram em contato com reagentes químicos presentes em produtos de limpeza, tanto domésticos, quanto profissionais, tais como: cloreto de amônio, hipoclorito de sódio, ácido clorídrico e hidróxido de potássio. Os testes indicaram que o ácido clorídrico foi o mais agressivo entre as substâncias selecionadas. A

principal feição de degradação observada foi descoloração de rochas graníticas; já no granito branco, apareceu coloração vermelha alaranjada. Dessa forma, os resultados confirmaram a grande susceptibilidade do elemento ferro aos ataques químicos.

Gimenez (2018) avaliou a susceptibilidade à alteração de 5 rochas advindas das cidades de São Paulo e Rio de Janeiro, dentre elas, o Granito Itaquera e o Granito Piracaia, ambos objetos de estudo do presente estudo. Concluiu que os ensaios de alteração acelerada, não alteraram os índices físicos dos 4 tipos de granitos, após exposição ao ácido sulfúrico e à imersão parcial. A imersão em ácido sulfúrico propiciou a formação de halotriquita e gipsita nas rochas silicáticas. As imersões parciais em soluções ácidas contribuíram, principalmente, para alterar a coloração das rochas.

5. ROCHAS ESTUDADAS

Neste estudo foram selecionadas 3 rochas graníticas: Granito Itaquera, Granito Itupeva e Granito Piracaia que serão descritas a seguir.

5.1. Granito Cinza Itaquera

O Granito Itaquera foi amplamente utilizado na construção de edificações do Centro Velho de São Paulo desde o final do século XIX, chegando a seu ápice na segunda década do século seguinte (Del Lama et al., 2009). Este granito foi intensamente explorado, uma vez que a pedreira se localizava no atual bairro Itaquera, município de São Paulo, afastado do centro urbano do início do século XX, contribuindo para o aumento da oferta e procura dessa matéria-prima, principalmente pelos arquitetos e engenheiros daquela época, com destaque do Escritório Ramos de Azevedo. Essa rocha granítica recebeu seu nome em virtude de sua localização. Atualmente, a pedreira encontra-se desativada e completamente aterrada.

O Granito Itaquera pertence ao Domínio Embu. Este é constituído por rochas supracrustais com metamorfismo de alto grau; além disso, é uma unidade central no Cinturão Ribeira no Estado de São Paulo (Andrade, 2016). Segundo Janasi et al. (2003), esse Domínio abriga inúmeras ocorrências de intrusões graníticas neoproterozoicas de granitos peraluminosos, que ocorreram em corpos menores ou em batólitos. Tassinari (1988) calculou a idade do granito pelo método $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (valores de razões iniciais entre 0,705 e 0,710), e obteve o intervalo de tempo de 700 até 650 Ma. Del Lama et al. (2009), classificaram o Granito Itaquera como um biotita-muscovita monzogranito levemente orientado e inequigranular.

O Granito Itaquera (Figura 13) é um biotita granito, de cor cinza, granulação fina e levemente deformado. Esta orientação é dada pelo alinhamento dos minerais micáceos (muscovita e biotita). A composição mineralógica obtida foi: microclínio (35%), quartzo (30%), plagioclásio (20%), hornblenda (8%), biotita (5%), muscovita (2%). Além disso, ocorre presença de minerais acessórios, como titanita, apatita, fluorita e opacos. A matriz apresenta estrutura maciça de

granulação média a fina equigranular. Os minerais muscovita, biotita e hornblenda seguem uma leve orientação.

Figura 13. Bloco do Granito Itaquera. Exemplar da rocha sã.

Dentre os monumentos constituídos pelo Granito Itaquera, tanto em fachadas, quanto em embasamentos, destacam-se: Obelisco da Memória (o monumento mais antigo do município - 1814), Casa Número n. 1, Secretaria da Justiça, Faculdade de Direito da USP, Mosteiro São Bento, Mercado Municipal, Casa da Boia, Monumento a Ramos de Azevedo, Shopping Light, jazigos do Cemitério da Consolação, entre outras edificações e monumentos (Figuras 14 a 18).

Reys et al. (2008) realizaram uma caracterização do estado de conservação dos monumentos de São Paulo. Dentre os 25 monumentos estudados, alguns apresentam essa pedra em suas constituições: Nostalgia, O Ceifador, Fauno, Depois do Banho, A Menina e o Bezerra, Aretuza, Índio Caçador e Monumento a Ramos de Azevedo.

A Catedral Metropolitana de São Paulo foi estudada por Machado (2012), por meio do uso de métodos não destrutivos, tais como ondas ultrassônicas, espectrofotometria e radiação ultravioleta. Os testes confirmaram que a Catedral está bem conservada, com apenas necessidade de manutenção e alguns reparos.

Figura 14. Granito Itaquera em embasamentos de edifícios localizados no Centro de São Paulo.
A) Igreja Nossa Senhora do Carmo. B) Solar da Marquesa de Santos (Museu da Cidade).

De forma mais ampla, Kanke (2013) realizou um levantamento de informações referentes ao Granito Itaquera, com objetivo de entender seu comportamento, por meio de análise e caracterização de monumentos localizados no Centro Velho de São Paulo, além da elaboração de um catálogo dessas obras e recomendação de um roteiro geoturístico.

Kuzmickas (2013) realizou uma análise do estado de conservação dos monumentos pétreos do Cemitério da Consolação-SP. Dentre as obras avaliadas, algumas foram construídas com o Granito Itaquera: portão de entrada do cemitério

(autoria do escritório de Ramos de Azevedo), estátua Cristo (autor: Elio de Giusto), estátua Interrogação (autor: Francisco Leopoldo e Silva), estátua O Sepultamento (autor: Victor Brecheret), e túmulo da Família Pereira Pinto.

Em se tratando do Monumento Ramos de Azevedo, localizado no câmpus da Cidade Universitária da USP, Grossi e Del Lama (2015), apresentaram resultados de análise do estado de conservação do monumento. Essa avaliação foi realizada por meio do uso do método de velocidade de propagação das ondas ultrassônicas. Com os resultados obtidos foi possível concluir que a parte rochosa da base do monumento encontra-se em perfeitas condições, porque os valores detectados eram bem próximos da rocha fresca. Já os valores baixos foram atribuídos a descontinuidades internas ou a enclaves biotíticos.

Figura 15. Exemplos de embasamentos constituídos de Granito Itaquera.
A) Secretaria da Justiça. B) Teatro Municipal. C) Casa nº 1 (Museu da Imagem).

A

B

C

D

Figura 16. Monumento e edifícios constituídos por Granito Itaquera.
A) Obelisco da Memória. B) Shopping Light (embasamento de Granito Itupeva e fachada de Granito Itaquera). C) Edifício localizado na Rua Álvares Penteado. D) Mosteiro São Bento (embasamento de Granito Itupeva e fachada de Granito Itaquera).

Figura 17. Fachadas e embasamentos constituídos de Granito Itaquera.
 A) Estátuas da entrada da Catedral Metropolitana de São Paulo. B) Casa das Boias, localizada na Rua Florêncio de Abreu. C) Edifício situado na Rua Álvares Penteado. D) Edifício Bovespa.
 Fotos: Eliane A. Del Lama.

A evolução das alterações das cores no Granito Itaquera foi avaliada por Grossi et al. (2015) por meio do estudo realizado no mesmo monumento. O monitoramento foi realizado durante dois anos e os dados foram comparados com aqueles obtidos pela rocha fresca. A oxidação de minerais ricos em ferro presentes

no granito somada à poluição, colonização biológica, lixiviação de bronze e a dissolução e reprecipitação de argamassa, causam alterações na coloração da pedra. Os resultados obtidos para a variação cromática no granito estão relacionados principalmente ao amarelamento causado pela deposição de poluentes atmosféricos e intemperismo de minerais ricos em ferro.

Figura 18. Cemitério da Consolação. Monumentos constituídos de Granito Itaquera.
A) Túmulo da Família Álvares Penteado. Foto: Eliane A. Del Lama. B) Túmulo de Campos Salles (embasamento de Granito Itaquera).

5.2. Granito Rosa Itupeva

Durante o início do século XX, o Granito Itupeva foi muito explorado na pedreira localizada no município de Itupeva, região de Itu, Estado de São Paulo. Sua ampla extração deu-se principalmente para fins arquitetônicos, seja em adornos decorativos, seja em revestimento de fachadas em larga escala de edifícios da região central do município de São Paulo. Essa rocha foi utilizada com acabamento polido ou sem polimento. Este granito ainda é extraído para produção de brita, a exemplo da Pedreira Viracopos, onde foram coletadas as amostras aqui estudadas.

Segundo Galembeck et al. (2001), a estrutura interna do Complexo Granitoide Itu é representada por 4 intrusões subcirculares/irregulares, sendo 3 do tipo granito A – Rapakivi e 1 do tipo I – Caledoniano, designada de Itupeva. As principais feições que diferenciam ambos os tipos são mineralógicas (presença/ausência de anfibólio e biotita) e ausência/presença de textura rapakivi. De acordo com Tassinari (1988), esse granito apresenta idade de 586 Ma. Cabe ressaltar que o Granito Itupeva recebeu esse nome comercial devido a sua classificação como Fácies Itupeva do Granito Itu da Província Rapakivi Itu (Pereira et al., 2008). A intrusão Itupeva é constituída por 8 unidades petrográficas dadas por sieno a monzogranitos equigranulares/inequigranulares e porfíricos/porfíroides e melagranitoides de composição granodiorítica, quartzo-monzodiorítica e tonalítica.

Araújo (2018) realizou uma pesquisa sobre o Leucogranito Inhandjara. Neste estudo foram fornecidos dados sobre a petrologia dessa rocha com objetivo de se compreender os processos evolutivos associados aos granitos diferenciados e especializados em metais raros. Foi apontado que na Pedreira Viracopos é o único local onde é possível observar o contato intrusivo do granito com o gnaiss encaixante, onde localmente formam xenólitos angulares métricos do gnaiss dentro do leucogranito. O corpo do leucogranito forma um stock satélite ao Batólito Itu e é separado dos plútons adjacentes por regiões mais erodidas e intemperizadas, que correspondem ao gnaiss encaixante alterado. Segundo o autor, a pedreira é bastante homogênea, sendo caracterizada como álcali-feldspato granito, maciço e hololeucocrático, tendo biotita como única fase máfica.

A coloração rosa-avermelhada da rocha deve-se à presença de feldspato potássico (Figura 19). Apresenta estrutura equigranular de textura fina-média. O Granito Itupeva apresentou a seguinte composição: microclínio (36%), quartzo (31%), plagioclásio (21%), biotita (10%), muscovita (2%); além da presença de clorita, como mineral acessório. Além disso, notam-se ocorrências de microinclusões de minerais opacos, em ambos os feldspatos; além da presença de cloritização das micas.

Figura 19. Bloco do Granito Itupeva obtido na Pedreira Viracopos. Exemplar da rocha sã.

O Granito Itupeva encontra-se presente em diversos edifícios do Centro Velho da cidade de São Paulo, com destaques para o Palácio da Justiça, Tribunal da Justiça do Estado de São Paulo, Centro Cultural Banco do Brasil, Shopping Light, Mosteiro São Bento, entre outros (Figuras 20 e 21).

Além desses, durante o levantamento dos monumentos pétreos do município de São Paulo, Reis et al. (2008) apontaram outras obras constituídas por esse granito: Os Fundadores de São Paulo, Amizade Sírio Libanese e Glória Imortal aos Fundadores de São Paulo.

Suzuki (2018) realizou um estudo da análise do estado de conservação de diferentes rochas existentes no Palácio da Justiça de São Paulo, por meio de métodos não destrutivos. Dentre as diferentes rochas presentes destaca-se o Granito Itupeva, que ocorre em toda sua fachada, além de revestimentos internos.

A

B

C

D

E

Figura 20. Edifícios que apresentam fachadas ou embasamentos constituídos com o Granito Itupeva. A) e B) Palácio da Justiça. C) Tribunal de Justiça do Estado de São Paulo. D) Centro Cultural Banco do Brasil (CCBB). E) Fachada e embasamento do CCBB, sendo respectivamente, pedra não polida e polida. Fotos C e D: Eliane A. Del Lama.

A

B

C

D

Figura 21. Fachadas de edifícios e jazigos constituídos pelo Granito Itupeva.
A) Agência da Caixa Econômica. B) Edifício Sampaio Moreira (Granito Piracaia no embasamento e Granito Itupeva na fachada). Foto: Eliane A. Del Lama. C) e D) Jazigos localizados no Cemitério da Consolação.

5.3. Granito Preto Piracaia

De acordo com a classificação de nomenclatura de rochas ígneas, o Granito Piracaia é um monzonito, devido a pequena quantidade, ou até mesmo ausência, de quartzo em sua constituição; porém nesse trabalho optou-se por utilizar seu nome comercial. As rochas monzoníticas da região de Piracaia, 90 km da cidade de São Paulo, receberam essa denominação em decorrência de sua localização.

Tassinari (1988) caracteriza o Domínio Piracaia-Jundiá como um conjunto litológico onde predominam as sequências metassedimentares, constituídas por paragneisses, quartzitos e quartzo micaxistos, intercalados em biotitas gnaisses bandados, anfibolitos, rochas calciossilicáticas, migmatitos estromáticos, gnaisses facoidais e granada-sillimanita xistos. O Monzonito Piracaia (Figura 22) é conhecido comercialmente por Granito Piracaia. Foi descrito por Janasi (1986) como um corpo constituído por rochas básicas a intermediárias e variação composicional, com presença de rochas félsicas na borda do corpo. As rochas monzoníticas da região de Piracaia teriam se formado próximo a 750 Ma. e as fácies tardias do granitoide, ou novos pulsos magmáticos, teriam ocorrido em torno de 580 Ma. (Tassinari, 1988). A jazida referente ao Piracaia recebeu Alvará de Pesquisa no Ministério das Minas e Energia de nº 47, de janeiro de 1972 (Godoy e Arrais, 2004).

Segundo Godoy e Arrais (2004), as rochas monzoníticas do Maciço Piracaia apresentam fraca anisotropia, definida por uma foliação milonítica NE-SW de médio a alto ângulo e famílias de fraturas que apresentam orientações principais NNE-SSW/subvertical, E-W/subvertical, NW-SE/subvertical e sub-horizontal. Localmente apresentam-se fortemente orientadas, próximas às zonas de falhas. Os parâmetros tecnológicos físicos, físico-mecânicos e petrográficos da rocha são próximos ou superam os valores médios dos melhores “granitos pretos brasileiros”, permitindo classificá-lo como ideal para revestimento em ambientes internos e externos. A pesquisa concluiu que as características da rocha, como coloração escura, homogeneidade e fraca alterabilidade dos minerais, valorizam o padrão estético como rocha ornamental.

A rocha também apresenta uma estrutura maciça de granulação fina. Pode ocorrer presença de ripas de feldspato, que chegam a até 2 cm, dispersas sem orientação

em uma matriz de coloração cinza escura, todavia a rocha apresenta cor preta quando polida. Esta coloração escura é conferida pela alta concentração de minerais máficos em sua composição. Mineralogicamente, o Granito Piracaia é composto por: plagioclásio (30%), microclínio (28%), biotita (25%), hornblenda (7%), quartzo (5%) e titanita (3%). Os cristais são euédricos a subeuédricos, os quais compõem uma matriz fina de textura equigranular. Nota-se a cloritização do anfibólio e saussuritização do plagioclásio.

Além deste granito preto, no Estado de São Paulo há também o Granito Preto Bragança, ambos pertencentes ao Complexo Socorro (Godoy e Arrais, 2004). A principal diferença destas rochas é a ocorrência de ripas de plagioclásio branco-rosados caoticamente distribuídas pela matriz no Piracaia, e no Bragança ocorrem pontos brancos dispersos na matriz. Esta última feição também pode ser observada no Piracaia, dificultando o reconhecimento destas rochas. Considerando a similaridade das duas, além de ambas apresentarem o mesmo comportamento em termos de restauração, optou-se em assumir que a rocha presente nos monumentos paulistanos seja o Granito Preto Piracaia.

Figura 22. Bloco do Granito Preto Piracaia. Exemplar da rocha sã.

Essa rocha foi utilizada no início do século XX, durante a construção de fachadas de edifícios no Centro Velho de São Paulo, em especial na Rua Conselheiro Crispiniano (Del Lama et al., 2015). Outros exemplos de edifícios que ostentam o granito preto em suas fachadas são: Centro Cultural da Caixa Econômica e o Edifício Sampaio Moreira, entre outros (Figura 23). Devido à sua coloração, essa pedra também foi bastante utilizada na fabricação de jazigos, como por exemplo, no Cemitério da Consolação (Figura 24).

Figura 23. Fachadas de edifícios constituídas pelo Granito Piracaia.

A) Epigrafia no revestimento pétreo. B) Edifício Goffredo da Silva Telles Júnior ocupado pela Ordem dos Advogados do Brasil (OAB-SP). C) Edifício localizado na Praça da Sé. D) Edifício Santa Lídia.

Figura 24. Jazigos constituídos de Granito Piracaia presentes no Cemitério da Consolação.

6. RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelos métodos utilizados nesse estudo: ensaio de alteração acelerada, ultrassom, espectrofotometria e microscopia eletrônica de varredura.

6.1 Ensaios de Alteração Acelerada

O ensaio de alteração por imersão parcial em solução de urina foi realizado para simular a ação da urina em 3 tipos de rochas graníticas e verificar os processos ocorridos. Como anteriormente citado, optou-se por utilizar a urina artificial, por esta apresentar composição constante e com isso, oferecer resultados com maior reprodutibilidade.

Primeiramente, dos 12 corpos de prova, 3 exemplares (um representante de cada granito) foram separados como contrapartes. Em seguida, as 9 amostras foram divididas em três grupos: um primeiro formado por aquelas nomeadas como A (ITA-A, ITU-A, PI-A, respectivamente, granitos Itaquera, Itupeva e Piracaia); um segundo, conhecidos como B (ITA-B, ITU-B, PI-B, idem) e um último, indicados como C (ITA-C, ITU-C, PI-C, idem).

No controle visual das amostras, no 5º ciclo do ensaio, durante o dia da higienização dos corpos de prova, foram registradas as primeiras alterações cromáticas (branqueamento nos granitos Itupeva e Itaquera e amarelamento na face emersa do corpo de prova ITA-A - Figuras 25 e 26. Não foi identificada alteração cromática nas 3 amostras do Granito Piracaia (Figura 27), porém, após 24 horas da higienização, nos corpos de prova PI-A e PI-C ainda apresentavam intensa umidade nas bases (porção imersa), as quais se encontravam posicionadas para cima, para facilitar a evaporação; e na face emersa da amostra do PI-B. Foi constatada perda de massa no vértice da face emersa do corpo de prova PI-B, após as 24 horas de secagem

No 8º ciclo do ensaio notou-se um branqueamento intenso nas amostras nas faces emersas e imersas do ITU-A e ITU-B; e na face emersa do ITU-C. Esta amostra apresentou uma concentração maior de manchas nas faces quando

comparada com as outras 2 amostras do Itupeva (Figura 28). O Granito Piracaia apresentou umidade acentuada nas porções imersa (PI-A e PI-C) e emersa (PI-B). Além disso, houve perda de massa nos vértices das faces emersas dos corpos de prova PI-B e PI-C (Figura 29). Um amarelamento dos vértices da face emersa do ITA-A foi observado (Figura 30).

Figura 25. Corpos de prova do Granito Itupeva com alterações cromáticas no 5º ciclo do ensaio (branqueamento nas três amostras, com exceção da face imersa do ITU-C; manchamento nos três corpos de prova, com maior intensidade na ITU-C). A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Figura 26. Alterações cromáticas nas amostras do Granito Itaquera (branqueamento das porções imersas) no 5º ciclo do ensaio. A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Figura 27. Corpos de prova do Granito Piracaia (5º ciclo do ensaio): presença de perda de massa na amostra PI-B. Notar a presença de intensa umidade na amostra PI-C. A superfície do corpo de prova se encontrava úmida após 24 horas de secagem. A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Figura 28. Corpos de prova do Granito Itupeva (8º ciclo do ensaio).
 A) Branqueamento na porção emersa. B) Branqueamento da porção imersa. C) Branqueamento na porção imersa. D) Branqueamento e manchamento da porção imersa (base do corpo de prova). E) Todas as faces apresentaram-se com intenso clareamento, porém houve escurecimento em uma face da amostra, na porção imersa. F) Manchas na porção imersa (base do corpo de prova). A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Figura 29. Umidade intensa na amostra do Granito Piracaia (8º ciclo do ensaio) após 24 horas de secagem. A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Figura 30. Amarelamento dos vértices da face emersa do Granito Itaquera (8º ciclo do ensaio).

No 15º ciclo do ensaio foi observada a presença de sais cristalizados na face emersa do corpo PI-A e na porção lascada do corpo de prova do PI-B (Figura 31). Além disso, foi verificado novamente que as amostras do Granito Piracaia mostravam-se com bastante umidade após as 24 horas de secagem. No nível da solução de urina da amostra ITA-C foi observado um escurecimento desta área.

No 23º ciclo do ensaio foi observado novo surgimento de sais em uma quebra da face emersa do PI-B e alterações cromáticas, como intensificação do amarelamento da face emersa da amostra ITA-A, como observado nos primeiros ciclos do experimento (Figura 32).

Figura 31. Sais cristalizados no Granito Piracaia (15º ciclo do ensaio): Na face emersa do PI-A e no interior da quebra presente no vértice da porção emersa do PI-B. Notar a presença de umidade na face emersa do PI-A. A mesma feição permaneceu nas outras amostras do granito preto, porém com maior ênfase na face imersa das amostras. A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Figura 32. Feições de alteração (23º ciclo do ensaio): Presença de sais no interior de uma quebra da amostra PI-B (face emersa); além da intensificação do amarelamento da face emersa da ITA-A. A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

No 26º ciclo, o ITA-A apresentou um escurecimento do nível de solução e intensificação do amarelamento da face emersa da amostra. Além disso, houve aparecimento de amarelamento no ITA-B e surgimento de sais cristalizados na linha da solução da PI-A.

Ao longo do ensaio foram observadas marcas em algumas amostras (Granito Itaquera e com maior intensidade no Granito Piracaia) advindas da configuração no fundo dos recipientes utilizados no ensaio, que apresentava elevação no centro, nos quais os corpos de prova foram inseridos durante o experimento (Figura 33). Estas marcas eram geradas na face emersa das amostras, durante o período de secagem, uma vez que estas permaneciam com os topos dos corpos para baixo.

Após o encerramento dos ciclos de alteração acelerada, observa-se que as principais alterações foram perda de massa e sais cristalizados no Granito Piracaia; amarelamento, escurecimento no nível da solução e branqueamento do Granito Itaquera; e branqueamento e manchamento moderado a forte do Granito Itupeva (Figura 34). Além disso, foram observados intensa umidade nas faces imersas (e na porção emersa do PI-A) do Granito Piracaia e marcas nas faces emersas dos granitos cinza e preto.

Dez dias após o término do ensaio, foram observadas algumas alterações, como aumento do branqueamento na face imersa na ITU-B; surgimento de sais cristalizados nas linhas de solução dos corpos de prova ITA-B, ITU-A, ITU-B (intensa concentração), PI-B (incluindo a face imersa); redução do branqueamento da porção imersa do ITA-A; aparecimento de amarelamento das duas faces do ITA-A e ITA-C e na porção imersa (base) do ITA-B; aparecimento do branqueamento na porção imersa e redução do manchamento do ITU-C; surgimento de clareamento e manchamento da face emersa do PI-B; aumento de sais cristalizados na linha da solução da amostra PI-A; e, aparecimento de sais cristalizados em ambas as faces e escurecimento do nível de solução no PI-C. Não foi constatada umidade no Granito Piracaia.

Figura 33. Marca formada na face emersa (topo do corpo de prova) do PI-A durante o período de secagem. Formação gerada, devido a uma elevação, em formato de quadrado, presente no fundo do recipiente utilizado no ensaio.

Figura 34. Alterações cromáticas (após término do ensaio). Amarelamento na face emersa da amostra ITA-A e branqueamento na base (porção imersa) da ITU-B.

Após o período de um ano da finalização do experimento, onde as amostras (Figura 36) ficaram expostas nas mesmas condições experimentais (em cima da bancada), são visíveis os seguintes aspectos:

- as amostras do Granito Itaquera apresentam redução da marca da linha da solução; uma coloração mais amarelada na parte emersa; ausência de sais; e surgimento da marca no formato quadrado (ITA-A);

- as amostras do Granito Itupeva permanecem com aspecto manchado; linha da marca da solução em ITU-A e ITU-B; grande quantidade de sais na linha de solução e clareamento da parte imersa na amostra ITU-B. Salienta-se que este corpo de prova contém uma fratura, situada em uma das paredes laterais da porção emersa (próxima ao topo), a qual foi gerada durante a preparação da amostra;

- as amostras do Granito Piracaia permanecem com a linha da marca da solução; presença de sais – mais frequentes na PI-A; escurecimento da parte emersa; e permanência da mancha quadrada em PI-A e PI-B, sendo mais evidente na primeira.

Uma amostra adicional do Granito Piracaia havia sido preparada e armazenada para uma eventual necessidade, denominada PI-E. A autora realizou um experimento paralelo ao ensaio de aceleração artificial, que foi anteriormente detalhado na dissertação. Todos os dias, durante os 30 ciclos do ensaio, uma quantidade de 20 ml de solução de urina artificial era vertida no topo do corpo de prova. A solução descia seguindo a gravidade em direção à base da amostra. Após o término dos 30 ciclos das atividades do ensaio, encerrou-se também o exercício executado com a amostra extra, com objetivo de avaliar a progressão das alterações ao longo de um ano, sem higienização alguma. Esta amostra, igualmente aos corpos de prova usados no ensaio, permaneceu nas mesmas condições ambientais do experimento.

Na Figura 37, são apresentados os resultados obtidos com a amostra PI-E, observando-se a formação de quantidade de sais, com feições de “escorrimento” nas faces da amostra; além de aspecto manchado nas superfícies do corpo de prova e alterações cromáticas (escurecimento e clareamento) observados em todas as faces.

Figura 35. Feições encontradas nas laterais das amostras, após 10 dias do término do ensaio:
 escurecimento no nível da solução nos corpos de prova ITA-B, ITA-C e PI-C; presença de saís nas amostras ITA-B, ITU-A, ITU-B, PI-B e PI-C.

Figura 36. Alterações observadas após um ano depois do término do ensaio. A amostra ITA-C apresenta linha de solução e amarelamento na porção emersa do corpo de prova. As amostras ITU-A e ITU-B indicam aspectos manchados e presenças de sais nas linhas de soluções. O corpo de prova PI-A apresenta escurecimento da parte emersa e presença de sais na linha de solução. A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Na Tabela 2 são apresentadas as feições observadas, ao longo e após o experimento e um ano depois do término do ensaio de alteração acelerada, por imersão parcial em urina artificial.

Figura 37. Feições apresentadas na amostra do Granito Piracaia PI-E: aspecto manchado, alterações cromáticas e presença de sais nas faces do corpo de prova, Estas feições foram formadas após um ano do término do experimento realizado ao longo de 30 ciclos, com exposição constante à urina e sem higienização. A seta indica o topo da amostra (parte emersa).

Tabela 2. Feições observadas nas porções distintas dos corpos de prova utilizados no ensaio de alteração acelerada por imersão parcial de urina artificial.

Rochas	Corpos de Prova	Porções das Amostras	Feições Observadas		
			Durante ensaio	Após ensaio	Após um ano do término do ensaio
Granito Itaquera	ITA-A	Face Emersa	amarelamento dos vértices	amarelamento (topo)	amarelamento
		Linha da Solução	escurecimento	escurecimento	escurecimento (redução)
		Face Imersa	branqueamento	amarelamento, branqueamento (redução)	branqueamento, amarelamento
	ITA-B	Face Emersa	amarelamento	amarelamento	amarelamento (aumento)
		Linha da Solução	-	sais cristalizados	-
		Face Imersa	branqueamento	amarelamento (base), branqueamento (redução)	branqueamento (redução)
	ITA-C	Face Emersa	marca quadrado no topo (fraca)	amarelamento, marca quadrado no topo (fraca)	amarelamento (aumento), marca quadrado no topo (fraca)
		Linha da Solução	escurecimento	escurecimento	escurecimento (redução)
		Face Imersa	branqueamento	amarelamento	amarelamento
Granito Itupeva	ITU-A	Face Emersa	branqueamento, manchamento (moderado)	branqueamento, manchamento (moderado)	branqueamento, manchamento (moderado)
		Linha da Solução	-	sais cristalizados	escurecimento
		Face Imersa	branqueamento, manchamento (moderado)	branqueamento, manchamento (moderado)	branqueamento
	ITU-B	Face Emersa	branqueamento, manchamento (moderado)	branqueamento, manchamento (moderado)	branqueamento, manchamento
		Linha da Solução	-	sais cristalizados (forte)	escurecimento, sais cristalizados (forte)
		Face Imersa	branqueamento, manchamento (forte)	branqueamento (aumento), manchamento (forte)	branqueamento, manchamento

Tabela 2. Feições observadas nas porções distintas dos corpos de prova utilizados no ensaio de alteração acelerada por imersão parcial de urina artificial (Continuação).

Rochas	Corpos de Prova	Porções das Amostras	Feições Observadas		
			Durante ensaio	Após ensaio	Após um ano do término do ensaio
Granito Itupeva	ITU-C	Face Emersa	branqueamento, manchamento (forte)	branqueamento, manchamento	branqueamento, manchamento (forte)
		Linha da Solução	sais cristalizados	sais cristalizados	-
		Face Imersa	manchamento (forte), escurecimento (em uma parede)	branqueamento, manchamento (moderado)	branqueamento, manchamento
Granito Piracaia	PI-A	Face Emersa	sais cristalizados, marca quadrada no topo (forte), umidade intensa	sais cristalizados, marca quadrada no topo (forte)	manchamento, marca quadrada no topo (forte)
		Linha da Solução	sais cristalizados	sais cristalizados (aumento)	escurecimento, sais cristalizados
		Face Imersa	umidade intensa na base	-	clareamento
	PI-B	Face Emersa	umidade no topo, perda de massa do vértice, sais cristalizados, marca quadrada no topo (moderada)	marca quadrada no topo, clareamento, manchamento, linha	marca quadrada no topo, sais cristalizados, manchamento, linha
		Linha da Solução	escurecimento	escurecimento e sais cristalizados (moderado à forte)	escurecimento (aumento)
		Face Imersa	-	sais cristalizados	clareamento
	PI-C	Face Emersa	perda de massa do vértice, marca quadrada no topo (moderada)	sais cristalizados, marca quadrada no topo (moderada)	escurecimento, manchamento, sais cristalizados
		Linha da Solução	-	escurecimento	escurecimento (aumento)
		Face Imersa	umidade intensa	sais cristalizados	clareamento

6.2 Velocidade de Propagação de Ondas Ultrassônicas

As leituras de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas primárias foram obtidas em duas direções, sendo uma paralela ao nível da solução de urina artificial (direção horizontal no corpo de prova) e uma segunda, na direção perpendicular à solução (direção transversal). Os transdutores usados foram de 150 kHz.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos nos corpos de prova referentes aos 3 tipos de granitos e os grupos de higienização pertinentes a cada um, segundo a direção paralela (horizontal).

Analizando os dados apresentados na Tabela 3, observa-se que a velocidade de propagação ultrassônica, segundo a direção paralela, obtida antes e após o experimento, aumentou em todas as amostras, com exceção da PI-B, que se manteve praticamente inalterada e a ITU-C, que apresentou 3,4% de redução da velocidade (Figura 38). As amostras ITA-A, ITA-B, ITU-A e ITU-B apresentaram os maiores aumentos de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, variando entre 4,8% e 6,2%. Já as amostras ITA-C, PI-A e PI-C, praticamente não alteraram a velocidade.

Após um ano do experimento foram repetidas as medidas de velocidade de ondas ultrassônicas. As amostras do Granito Itaquera exibiram aumento entre 14,8% e 22,2% das velocidades, os maiores entre os 3 granitos. Já o Granito Itupeva apresentou aumento de 2,0% para a ITU-C, enquanto que houve redução de 2,9% para a ITU-A e 5,3% para a ITU-B. O Granito Piracaia apresentou pequenas reduções das velocidades para os 3 corpos de prova (1,4 – 2,2%).

Para efeito comparativo, as amostras usadas apenas como contraprovas apresentaram as seguintes velocidades de ondas ultrassônicas, segundo a direção paralela: 4.900 m/s (ITA-D), 4.800 m/s (ITU-D), 5.300 m/s (PI-D).

Na Figura 38, foi realizado um comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas, segundo a direção paralela, obtidas antes e após os ensaios de alteração acelerada, e um ano depois do término do experimento, entre os 3 tipos de granito e os 3 grupos de higienização.

Tabela 3. Velocidades de ondas ultrassônicas obtidas nos corpos de prova segundo a direção paralela.

Corpo	Velocidades (m/s)				
	Direção Paralela				
	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Porcentagem da alteração da velocidade (%)	Um ano após o término do ensaio	Porcentagem da alteração da velocidade (%)***
ITA-A	4.090	4.323	5,7	5.000	15,7
ITA-B	3.990	4.180	4,8	4.800	14,8
ITA-C	3.940	4.011	1,8	4.900	22,2
ITU-A	4.900	5.148	5,1	5.000	-2,9
ITU-B	4.770	5.068	6,2	4.800	-5,3
ITU-C	4.770	4.607	-3,4	4.700	2,0
PI-A	5.100	5.175	1,5	5.100	-1,4
PI-B	5.240	5.201	-0,7	5.100	-1,9
PI-C	5.430	5.520	1,7	5.400	-2,2

*** Porcentagem entre velocidades de ondas ultrassônicas obtidas após o ensaio e aquelas referentes à um ano após seu término

Nota-se que as velocidades dos granitos Itaquera e Itupeva apresentaram velocidades iniciais bem diferentes, mesmo apresentando mineralogia semelhante. Isso pode se dar devido à diferença de porosidade entre os granitos.

Entretanto, a velocidade do Granito Itaquera aumentou consideravelmente no decorrer de um ano, nos 3 grupos de higienização, o que pode ser atribuído ao preenchimento dos poros com crescimento de sais.

Na Figura 39 foi realizado um comparativo entre amostras pertencentes ao mesmo grupo de higienização, segundo a direção paralela.

No grupo das amostras não higienizadas, nota-se que o Granito Piracaia apresentou pequena variação, permanecendo praticamente com a mesma velocidade; o Granito Itaquera indicou um progressivo aumento das velocidades no decorrer do prazo de um ano; e o Granito Itupeva aumentou após o ensaio e diminuiu após um ano.

As amostras do conjunto higienizadas com água corrente apresentaram a mesma característica do grupo anterior. Novamente, o granito preto não revelou significativa alteração de velocidade e o granito cinza indicou aumento progressivo no prazo avaliado do estudo. O Granito Itupeva apresentou redução da velocidade de ondas ultrassônicas após um ano do término do experimento.

Figura 38. Velocidades de propagação de ondas ultrassônicas X Tempo (antes, após e um ano depois do ensaio.) – direção paralela.

Já o conjunto de amostras higienizadas com solução de água sanitária indicou pequenas alterações das velocidades para os granitos Itupeva e Piracaia, sendo que o último permaneceu praticamente inalterado. O Granito Itaquera apresentou um aumento significativo após um ano do término do ensaio.

De acordo com a Tabela 4, segundo a direção perpendicular, no intervalo de um ano após o fim do experimento, as amostras do Granito Itaquera exibiram aumento de 11-12% das respectivas velocidades ultrassônicas, que a propósito foram os maiores crescimentos, dentre todos os corpos estudados. Já o Granito Itupeva apresentou redução de 3 a 15% das respectivas velocidades de ondas ultrassônicas. E o Granito Piracaia apresentou aumento da velocidade de ondas ultrassônicas apenas para a amostra PI-B (6%), enquanto houve redução nas outras 2 amostras (1-2%).

Para efeito comparativo, as amostras usadas apenas como contraprovas apresentaram as seguintes velocidades de ondas ultrassônicas, segundo a direção perpendicular: 4.800 m/s ITA-D, 4.500 m/s ITU-D, 5.300 m/s PI-D.

Comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas obtidas nos 3 tipos de granito, de acordo com o grupo de amostras não higienizadas.

Comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas obtidas nos 3 tipos de granito, de acordo com o grupo de amostras higienizadas com água corrente.

Comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas obtidas nos 3 tipos de granito, de acordo com o grupo de amostras higienizadas com solução de água sanitária.

Figura 39. Gráficos demonstrativos das leituras obtidas entre os 3 tipos de granito, de acordo com os diferentes grupos de higienização (direção paralela).

Comparativo de dados obtidos antes, após o experimento e um ano depois do término do ensaio.

Na Figura 40, foi realizado um comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas, segundo a direção perpendicular, obtidas após o ensaio e um ano depois do término do experimento, entre os 3 tipos de granito e os 3 grupos de higienização.

Tabela 4. Velocidades de ondas ultrassônicas obtidas nos corpos de prova segundo a direção perpendicular.

Corpo	Velocidades (m/s)		
	Direção Perpendicular		
	Após Ensaio	Um ano após o término do ensaio	Porcentagem da alteração da velocidade (%)
ITA-A	4.750	5.300	12
ITA-B	4.851	5.400	11
ITA-C	4.689	5.200	11
ITU-A	4.936	4.800	-3
ITU-B	5.179	4.400	-15
ITU-C	5.256	4.700	-11
PI-A	5.454	5.400	-1
PI-B	5.181	5.500	6
PI-C	5.191	5.100	-2

A leitura das velocidades de ondas ultrassônicas na direção perpendicular foi contemplada no projeto apenas ao longo do experimento, e por isso, explica-se a ausência de medidas anteriores ao ensaio.

Figura 40. Comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas, segundo direção perpendicular (após o ensaio e depois de 1 ano do fim do experimento).

Segundo já citado anteriormente, o gráfico confirma que, o Granito Itaquera apresentou o maior aumento progressivo das velocidades de ondas ultrassônicas, enquanto que o Granito Itupeva revelou uma redução das velocidades, principalmente para os dois grupos higienizados. Já o Granito Piracaia apresentou-se praticamente inalterado ao longo do prazo de um ano para a amostra não higienizada e a higienizada com solução de água sanitária e aumento da velocidade para a amostra higienizada com água corrente.

Na Figura 41 foi realizado um comparativo entre amostras pertencentes ao mesmo grupo de higienização, segundo a direção perpendicular.

Nas amostras não higienizadas, os granitos Itupeva e Piracaia indicaram estabilidade nas respectivas velocidades, entretanto, o Granito Itaquera apresentou aumento expressivo.

No grupo de amostras higienizadas com água corrente, os granitos apresentaram comportamentos distintos: os granitos Itaquera e Piracaia aumentaram a velocidade; e o Granito Itupeva indicou redução da velocidade de ondas ultrassônicas.

No grupo das amostras higienizadas com água sanitária, os granitos Itaquera e Itupeva apresentaram os mesmos comportamentos do grupo anterior, e o Piracaia reduziu muito pouco.

6.3 Espectrofotometria

O método de espectrofotometria foi usado para avaliação da cor no espaço CIELab dos 3 diferentes granitos. As medidas foram obtidas antes e após 20 dias do término do ensaio de alteração acelerada. Em cada corpo de prova foram realizadas 36 leituras, sendo 6 em cada face (Figura 42), totalizando, para os 3 granitos, 432 medidas obtidas antes do experimento e 324 após o ensaio. Essa diferença no número de leituras deveu-se ao fato que as leituras nas contrapartes foram feitas apenas antes dos experimentos.

Comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas obtidas nos 3 tipos de granito, de acordo com o grupo de amostras não higienizadas.

Comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas obtidas nos 3 tipos de granito, de acordo com o grupo de amostras higienizadas com água natural.

Comparativo entre as velocidades de propagação de ondas ultrassônicas obtidas nos 3 tipos de granito, de acordo com o grupo de amostras higienizadas com solução de água natural e água sanitária.

Figura 41. Gráficos demonstrativos das leituras obtidas entre os três tipos de granito, de acordo com os diferentes grupos de higienização (direção perpendicular). Comparativo de dados obtidos após o experimento e um ano depois do término do ensaio.

Em cada face foram executadas leituras nas porções emersas e imersas, quando era o caso; além do nível da solução da urina artificial. As medidas foram tratadas e estão apresentadas nas Tabelas 5 a 7. Cada medida apresentada na tabela refere-se a uma média de leituras realizadas nas respectivas porções emersas (14), imersas (14) e a linha da solução (8), perfazendo as 36 medidas supracitadas para cada corpo de prova, com os respectivos desvios padrões. São apresentadas as leituras mínimas e máximas para cada faixa analisada.

Figura 42 Ilustração de um corpo de prova e as leituras realizadas em cada face.

Analisando a Tabela 5 verifica-se que a luminosidade (L^*) foi reduzida tanto nas partes emersas, quanto nas imersas, assim como nos níveis da solução de urina artificial, nas 3 amostras do Granito Itaquera.

A coordenada cromática a^* não apresentou variação significativa, permanecendo inalterada nas três porções do ITA-C, e nas partes emersas da ITA-A e ITA-B. Já a coordenada b^* indicou aumento dos valores, apontando para um amarelamento das amostras, com exceção da porção imersa do ITA-A, que indicou uma pequena redução de valor.

A diferença total de cor (ΔE) indica maior variação no nível da solução de urina artificial nas amostras ITA-A (6,4) e ITA-C (6,5) e na parte emersa da ITA-B; e menor variação nas porções imersas (1,6 a 2,6), na linha de solução do ITA-B (3,4) e na emersa da ITA-A (3,9).

Na Figura 43 é apresentado um comparativo entre os gráficos de reflectância dos corpos de prova do Granito Itaquera. Nota-se que há uma diminuição e dispersão da reflectância após o ensaio de alteração acelerada.

Tabela 5 Leituras espectrofotométricas (valores médios) obtidas no Granito Itaquera.

Corpo de Provas	CIElab						ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Localização das Leituras	ANTES EXPERIMENTO			APÓS EXPERIMENTO			
ITA-A							
Nível da solução	67,2	-0,4	-0,4	60,9	-0,3	0,7	6,4
Desvio padrão	2,5	0,2	1,2	3,9	0,3	1,3	
Leitura mínima	63,7	-0,6	-1,6	57,7	-0,8	-0,8	
Leitura máxima	71,4	0,1	2,4	68,1	-0,1	2,6	
emerso	66,2	-0,4	-0,4	62,3	-0,4	-0,2	3,9
Desvio padrão	2,8	0,1	0,9	2,3	0,1	0,9	
Leitura mínima	61,1	-0,6	-2,0	58,7	-0,7	-1,8	
Leitura máxima	71,7	-0,1	1,1	66,5	-0,3	1,2	
imerso	67,5	-0,4	-0,9	64,9	-0,5	-1,0	2,6
Desvio padrão	1,5	0,2	1,2	2,6	0,1	0,6	
Leitura mínima	65,3	-0,7	-2,2	62,0	-0,7	-2,5	
Leitura máxima	69,8	0,0	2,2	71,0	-0,3	0,1	
ITA-B							
Nível da solução	67,0	-0,4	-1,5	63,9	-0,5	-0,2	3,4
Desvio padrão	3,0	0,2	1,1	3,9	0,2	0,8	
Leitura mínima	61,9	-0,7	-2,9	57,8	-0,8	-1,1	
Leitura máxima	70,2	-0,4	0,2	68,1	-0,1	1,3	
emerso	67,4	-0,5	-2,2	61,7	-0,5	-1,1	5,8
Desvio padrão	3,2	0,1	0,6	2,4	0,1	0,6	
Leitura mínima	61,0	-0,7	-3,2	58,7	-0,7	-1,9	
Leitura máxima	72,3	-0,4	-0,8	66,5	-0,3	0,4	
imerso	68,2	-0,5	-1,9	65,9	-0,6	-1,2	2,4
Desvio padrão	3,9	0,1	0,6	2,6	0,1	0,9	
Leitura mínima	60,7	-0,7	-2,7	62,0	-0,7	-2,3	
Leitura máxima	74,5	-0,4	-0,7	71,0	-0,3	0,5	
ITA-C							
Nível da solução	69,3	-0,6	-2,4	63,0	-0,6	-0,9	6,5
Desvio padrão	0,9	0,1	0,3	3,4	0,1	0,8	
Leitura mínima	69,4	-0,8	-2,9	55,9	-0,7	-1,7	
Leitura máxima	70,5	-0,5	-2,0	67,1	-0,4	0,9	
emerso	69,0	-0,6	-2,2	64,6	-0,6	-1,3	4,5
Desvio padrão	1,7	0,1	0,4	2,1	0,1	0,5	
Leitura mínima	68,5	-0,7	-2,9	62,2	-0,7	-2,1	
Leitura máxima	71,1	-0,4	-1,3	68,3	-0,5	-0,2	
imerso	70,0	-0,6	-2,4	68,6	-0,6	-1,7	1,6
Desvio padrão	1,5	0,1	0,4	2,1	0,1	0,6	
Leitura mínima	68,3	-0,7	-2,9	65,8	-0,7	-2,5	
Leitura máxima	73,0	-0,4	-1,8	72,8	-0,4	-0,8

Figura 43. Gráficos comparativos de reflectância (%) x comprimento de onda (nm) dos corpos de prova do Granito Itaquera:
ITA-A (a e b), ITA-B (c e d) e ITA-C (e e f), respectivamente, antes e após o experimento.

A Tabela 6 indica que a luminosidade foi reduzida nas amostras ITU-A e ITU-C, e a ITU-B apresentou um pequeno aumento desse índice na média das leituras obtidas no nível da solução de urina artificial.

A coordenada cromática a^* apresentou valores superiores nas medidas obtidas após o ensaio de alteração acelerada, indicando cor mais avermelhada para as amostras. Nota-se uma redução apenas na leitura do nível da solução de urina do corpo de prova ITU-B. A coordenada b^* também revelou aumento nos valores obtidos, indicando amarelamento das amostras; e novamente, o corpo de prova ITU-B apresentou uma redução da medida na linha de solução.

A variação total da cor foi mais expressiva nos níveis da solução e porções emersas (5,5 a 8,0), com pouca variação no nível imerso (2,7 a 4,5). O valor anômalo encontrado no ITU-B é devido à presença de grande quantidade de sais, clareando esta região, portanto, não considerado nesta análise.

Na Figura 44 é apresentado um comparativo entre os gráficos de reflectância dos corpos de prova do Granito Itupeva, indicando diminuição e dispersão da reflectância após o ensaio. O padrão da curva difere do Granito Itaquera por causa do cor rosa do Granito Itupeva, infletindo a curva em 800 nm.

Como observado para os granitos Itaquera e Itupeva, o Granito Piracaia apresentou redução de luminosidade (Tabela 7).

A coordenada cromática a^* praticamente não se alterou. A coordenada b^* revelou pequeno aumento de valores no nível da solução da amostra PI-C e nas partes emersas; e redução das medidas nas linhas de solução (PI-A e PI-B) e parte imersa da PI-B.

A variação total da cor foi maior no nível da solução de PI-B e PI-C (6,4), com maior dispersão dos valores nas porções emersas (3,9 a 6,9); e pouca variação nas partes imersas (1,9 a 2,4).

Na Figura 45 é apresentado um comparativo entre os gráficos de reflectância dos corpos de prova do Granito Piracaia, apresentando também diminuição da reflectância após o ensaio de alteração acelerada.

Tabela 6 Leituras espectrofotométricas (valores médios) obtidas no Granito Itupeva.

Corpo de Provas	CIElab						ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Localização das Leituras	ANTES EXPERIMENTO			APÓS EXPERIMENTO			
ITU-A							
Nível da solução	62,7	4,3	3,9	55,9	5,4	5,8	7,1
Desvio padrão	3,1	0,4	1,2	4,0	2,1	2,4	
Leitura mínima	58,2	2,8	2,3	49,7	1,8	1,4	
Leitura máxima	68,9	5,2	6,4	65,0	8,5	9,2	
emerso	61,9	4,6	3,9	54,6	6,1	6,8	8,0
Desvio padrão	2,3	0,9	1,0	3,0	1,6	1,7	
Leitura mínima	58,6	2,9	2,0	48,5	3,3	4,1	
Leitura máxima	67,6	5,9	5,2	58,6	9,0	10,4	
imerso	61,9	4,3	3,4	58,3	5,5	5,9	4,5
Desvio padrão	3,6	1,8	1,6	3,1	1,5	1,2	
Leitura mínima	56,6	1,7	0,9	53,2	2,4	3,3	
Leitura máxima	69,3	7,1	5,9	63,3	7,9	7,2	
ITU-B							
Nível da solução	62,2	4,8	4,0	63,3	3,4	3,4	1,9
Desvio padrão	2,6	1,5	1,6	6,9	1,6	2,1	
Leitura mínima	59,5	2,3	1,1	55,2	1,0	0,8	
Leitura máxima	67,2	7,4	6,7	71,5	6,3	7,4	
emerso	61,6	4,6	3,7	56,7	5,7	6,0	5,5
Desvio padrão	2,6	1,2	1,2	3,3	1,4	1,5	
Leitura mínima	58,5	2,7	1,5	51,0	3,6	2,8	
Leitura máxima	67,2	6,6	6,1	62,3	7,9	8,5	
imerso	61,4	4,4	3,6	58,8	4,8	4,7	2,8
Desvio padrão	2,5	1,3	1,5	2,9	1,5	1,7	
Leitura mínima	56,1	1,2	-0,1	51,4	1,3	0,8	
Leitura máxima	65,3	6,2	5,9	62,8	6,5	6,8	
ITU-C							
Nível da solução	59,7	5,2	4,2	54,1	6,4	6,8	6,3
Desvio padrão	1,7	1,6	1,4	4,4	2,7	2,5	
Leitura mínima	58,0	2,1	1,8	49,5	1,1	1,6	
Leitura máxima	62,5	7,8	6,0	62,3	10,6	10,4	
emerso	61,5	4,7	3,7	54,4	6,4	7,0	8,0
Desvio padrão	3,2	1,4	1,4	4,7	2,2	2,4	
Leitura mínima	55,8	2,1	1,4	45,6	1,9	2,5	
Leitura máxima	65,7	6,9	6,0	62,1	10,2	11,5	
imerso	60,1	4,7	3,7	57,8	5,0	5,0	2,7
Desvio padrão	2,2	1,5	1,6	2,9	1,7	1,7	
Leitura mínima	56,1	1,9	0,5	54,5	1,5	1,5	
Leitura máxima	65,1	6,5	5,8	63,8	7,2	7,2

Figura 44. Gráficos comparativos de reflectância (%) x comprimento de onda (nm) dos corpos de prova do Granito Itupeva: ITU-A (a e b), ITU-B (c e d) e ITU-C (e e f), respectivamente, antes e após o experimento.

Tabela 7. Leituras espectrofotométricas (valores médios) obtidas no Granito Piracaia.

Corpo de Provas	CIElab						ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Localização das Leituras	ANTES EXPERIMENTO			APÓS EXPERIMENTO			
PI-A							
Nível da solução	49,2	-1,3	-0,4	47,0	-1,4	-1,6	2,5
Desvio padrão	4,8	0,2	0,9	5,7	0,2	0,8	
Leitura mínima	37,7	-1,7	-1,6	35,5	-1,6	-2,9	
Leitura máxima	54,4	-1,0	1,2	52,4	-1,0	-0,1	
emerso	49,4	-1,4	-0,8	44,5	-1,2	-0,3	4,9
Desvio padrão	4,2	0,2	0,7	3,5	0,3	0,9	
Leitura mínima	38,2	-1,7	-2,2	36,5	-1,7	-1,6	
Leitura máxima	54,3	-1,0	0,1	50,4	-0,7	0,9	
imerso	50,0	-1,5	-0,9	48,1	-1,4	-0,9	1,9
Desvio padrão	3,6	0,2	0,6	4,0	0,1	0,8	
Leitura mínima	40,9	-1,9	-1,8	38,1	-1,7	-2,6	
Leitura máxima	54,6	-1,1	0,2	54,0	-1,1	0,4	
PI-B							
Nível da solução	54,4	-1,5	-0,5	48,0	-1,3	-0,6	6,4
Desvio padrão	2,1	0,1	0,4	5,4	0,2	0,8	
Leitura mínima	52,0	-1,7	-1,1	41,2	-1,6	-1,6	
Leitura máxima	57,3	-1,3	0,1	56,6	-1,1	0,5	
emerso	53,6	-1,5	-0,7	46,7	-1,4	-0,3	6,9
Desvio padrão	1,8	0,1	0,6	2,7	0,1	0,8	
Leitura mínima	51,0	-1,7	-1,8	42,3	-1,8	-1,4	
Leitura máxima	56,6	-1,4	0,3	53,6	-1,1	1,2	
imerso	51,3	-1,4	-0,5	49,3	-1,4	-0,9	2,0
Desvio padrão	1,9	0,1	0,4	1,9	0,1	0,7	
Leitura mínima	49,0	-1,7	-1,0	45,8	-1,6	-2,5	
Leitura máxima	56,0	-1,2	0,2	52,4	-1,2	0,2	
PI-C							
Nível da solução	53,3	-1,5	-1,2	46,9	-1,3	-0,6	6,4
Desvio padrão	2,0	0,2	0,6	3,1	0,2	0,4	
Leitura mínima	50,5	-1,7	-2,7	41,5	-1,7	-1,4	
Leitura máxima	57,0	-1,2	-0,6	52,2	-0,9	-0,2	
emerso	50,8	-1,5	-0,7	46,9	-1,3	-0,3	3,9
Desvio padrão	1,4	0,2	0,7	2,0	0,2	0,6	
Leitura mínima	48,0	-1,8	-2,3	43,1	-1,6	-1,3	
Leitura máxima	53,1	-1,2	0,4	50,6	-1,1	0,7	
imerso	49,6	-1,5	-1,2	47,2	-1,5	-1,0	2,4
Desvio padrão	3,1	0,1	0,6	2,5	0,1	0,8	
Leitura mínima	47,0	-1,7	-2,3	42,8	-1,7	-2,9	
Leitura máxima	57,0	-1,3	-0,3	51,6	-1,2	0,1

Figura 45. Gráficos comparativos de refletância (%) x comprimento de onda (nm) dos corpos de prova do Granito Piracaia: PI-A (a e b), PI-B (c e d) e PI-C (e e f), respectivamente, antes e após o experimento.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura foi utilizado com objetivo de se obter dados semiquantitativos e qualitativos das amostras após o ensaio de alteração acelerada para identificação dos sais formados. Foram escolhidos os corpos de prova com maior abundância de sais (ITA-B, ITU-B e PI-B).

As Figuras 46 a 51 apresentam os gráficos obtidos para as amostras dos granitos Itaquera (ACRI-001), Itupeva (ACRII-001) e Piracaia (ACRIII-001), com detecção dos picos de P, Cl, S, Ca, Mg, Na e K, o que indica provável origem a partir da solução de urina. A presença de P, Cl e S não é usual na quantidade encontrada para os granitos. Os demais elementos, apesar de serem comuns nas rochas, estão associados aos primeiros elementos, e todos eles são constituintes da urina artificial (Tabela 1). Na amostra ITU-B foi observada a formação de fosfato de magnésio (Figura 49). Nos granitos Itaquera e Piracaia houve liberação de biotita juntamente com os sais. No caso do Granito Itupeva há presença de muscovita.

Figura 46. Análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra ITA-B.
a) Imagem de elétrons retroespalhados. b) EDS dos sais analisados.

Figura 47. Análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra ITA-B.
a) Imagem de elétrons retroespalhados. b) Mapeamento do elemento cálcio (Ca).. c) Mapeamento do elemento fósforo (P). d) Mapeamento do elemento magnésio (Mg).

Figura 48. Análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra ITU-B.
a) Imagem de elétrons retroespalhados. b) EDS dos sais analisados.

Figura 49. Análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra ITU-B. a) Imagem de elétrons retroespalhados. b) Mapeamento do elemento Oxigênio (O). c) Mapeamento do elemento magnésio (Mg). d) Mapeamento do elemento fósforo (P). e) Mapeamento do elemento cálcio (Ca). f) Mapeamento do elemento cloro (Cl).

Figura 50. Análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra PI-B.
a) Imagem de elétrons retroespalhados. b) EDS dos sais analisados.

Figura 51. Análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra PI-B. a) Imagem de elétrons retroespalhados. b) Mapeamento do elemento cálcio (Ca). c) Mapeamento do elemento magnésio (Mg). d) Mapeamento do elemento oxigênio (O). e) Mapeamento do elemento fósforo (P). f) Mapeamento do elemento cloro (Cl).

7. DISCUSSÕES

O ensaio de alteração aqui realizado teve como objetivo executar simulação da ação da urina em fachadas e monumentos históricos constituídos de rochas graníticas, para conhecimento das suas consequências, no intuito de contribuir com a conservação do patrimônio.

Desta forma, foi observado, que o Granito Itaquera apresentou evolução no aparecimento de feições de degradação no decorrer do ensaio de alteração acelerada. As alterações cromáticas foram intensificando, sendo que, no início do ensaio, estas se restringiram apenas aos vértices dos corpos de prova, passando para outras porções (em especial, a parte emersa do ITA-A). Com o passar dos ciclos, o amarelamento tornou-se mais disseminado pelas faces das 3 amostras. Após o término do ensaio, foi observado surgimento de sais na linha da solução da urina (ITA-B) e escurecimento dessa região (ITA-B e ITA-C). Após um ano do ensaio, o Granito Itaquera apresentou linha de solução da urina (escurecimento da pedra), amarelamento dos corpos de prova e não formação de sais.

Gimenez (2018) realizou ensaios de imersão parcial em soluções ácidas e alcalinas em diferentes tipos de rochas graníticas, dentre essas, o Granito Itaquera. O autor observou formação de eflorescências na amostra do Granito Itaquera em imersão parcial ao ácido sulfúrico, e que os corpos do Granito Itaquera expostos à imersão parcial em soluções ácidas apresentaram pequenas reduções das densidades; enquanto que todas as amostras indicaram redução da absorção de água e porosidade, principalmente, nos corpos imersos nos ácidos clorídrico e sulfúrico. Além dessas soluções citadas, os corpos submetidos ao ácido nítrico também apresentaram diminuição da absorção de água por capilaridade.

Os dados obtidos na espectrofotometria para o Granito Itaquera indicaram aumento da variação de cor (ΔE) nas linhas de solução (3,4 a 6,5) e na parte emersa dos 3 corpos de prova (3,9 a 5,8); e pequena variação de cor nas porções imersas das 3 amostras (1,6 a 2,6).

Considera-se que o ΔE menor que 3,0 não é perceptível ao olho humano, como estabelecido por Sasse e Snethlage (1997). Assim, as alterações cromáticas

foram visíveis a olho nu, já que os valores de ΔE ficaram em média acima desse valor, com exceção da parte imersa.

De acordo com Alves et al. (2014), há uma tolerância do olho humano revelando um efeito de aceitabilidade da alteração da cor, diferenciando-se do conceito de perceptibilidade, em resposta à identificação do olho humano.

O amarelamento observado após o ensaio foi comprovado com as medidas do parâmetro b^* , indicado pelo aumento de seu valor na maior parte das amostras.

Os dados espectrofotométricos de Gimenez (2018) revelaram forte amarelamento da rocha, quando imersa em ácido clorídrico; com intensidade intermediária, quando imersa em ácido sulfúrico; e menos intenso, quando imersa no ácido nítrico.

No processo de alteração acelerada, foi detectada a ocorrência de eflorescências salinas nas paredes dos corpos de prova, que foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, que forneceu a sua composição química. Em relação aos sais formados no processo de imersão em urina artificial, a composição obtida mostra, dentre outros elementos, picos do Cl, P e S, e como estes elementos não são usuais na constituição dos granitos, são necessariamente oriundos da solução de urina.

Em relação ao método de medição das ondas ultrassônicas, nota-se que, após o ensaio, houve aumento da velocidade de propagação na direção paralela, principalmente no ITA-A (4.323 m/s) e ITA-B (4.180 m/s), respectivamente, 5,7% e 4,8%. Depois de um ano após o término do ensaio, as porcentagens de alterações das velocidades de ondas ultrassônicas aumentaram 14,8% (ITA-B) e 22,2% (ITA-C), apresentando os intervalos entre 4.180 - 4.800 m/s e 4.011 - 4.900 m/s, respectivamente. Segundo medidas feitas na direção perpendicular, as amostras do Granito Itaquera exibiram aumento de 11-12% nas velocidades de ondas ultrassônicas, de 5.200 m/s a 5.400 m/s para as amostras ITA-C e ITA-B, respectivamente. Sendo assim, provavelmente, houve cristalização de sais preenchendo vazios existentes.

Grossi e Del Lama (2015) obtiveram velocidade de 4,3 km/s (transdutores de 54 kHz em transmissão direta) no Monumento a Ramos de Azevedo constituído pelo Granito Itaquera. Gimenez (2018) obteve a velocidade de ondas ultrassônicas, após imersão parcial de amostras do Granito Itaquera em ácido sulfúrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio e ácido nítrico, entre 4,09 km/s e 4,31 km/s. Del Lama et al. (2018) determinaram velocidade de ondas ultrassônicas da rocha sã do Granito Itaquera entre 4,1 a 5,0 km/s. Assim, os valores aqui obtidos (após o ensaio) estão no intervalo da média referente à rocha sã, indicando que as alterações detectadas não foram demasiadamente severas nos corpos de prova ensaiados.

Assim como o Granito Itaquera, o Granito Itupeva apresentou alterações cromáticas que foram se intensificando durante o ensaio. As porções emersas das 3 amostras apresentaram branqueamento intenso, principalmente na ITU-C, como também nas partes imersas do ITU-A e ITU-B. Após a finalização do ensaio, houve surgimento de sais na linha de solução (ITU-A e ITU-B), com escurecimento dessa região. Depois de um ano, as manchas eram constantes nos 3 corpos de prova; havendo a permanência de sais nos níveis de solução da ITU-A, com aumento expressivo na ITU-B; e clareamento da porção imersa dessa última.

A composição química desses sais foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura a partir de material removido da amostra ITU-B, onde se detectaram picos de elementos não comuns na composição das rochas graníticas, principalmente, a presença de fosfato de magnésio.

Após o ensaio houve aumento da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, na direção paralela, no ITU-A (5.148 m/s) e ITU-B (5.068 m/s), respectivamente, 5,1% e 6,2%, sugerindo preenchimento dos vazios com sais; na amostra ITU-C houve pequena diminuição da velocidade. O Granito Itupeva apresentou redução de 2,9% (ITU-A) e 5,3% (ITU-B) das velocidades de ondas ultrassônicas, segundo direção paralela, quando comparadas as leituras realizadas após o ensaio e um ano depois do término do experimento. Os respectivos intervalos das velocidades se deram de 5.148 a 5.000 m/s e de 5.068 a 4.800 m/s. Segundo a direção perpendicular, o granito rosa apresentou redução de 3% (ITU-A) a 15% (ITU-B) das velocidades de ondas ultrassônicas, as quais variaram de 4.936

a 4.800 m/s e de 5.179 m/s a 4.400 m/s, respectivamente, no mesmo prazo supracitado.

Com relação aos dados cromáticos, o Granito Itupeva revelou amarelamento das amostras, devido ao aumento dos valores do parâmetro b^* , que variou de 3,4 a 4,2 antes do ensaio a 4,7 a 7,0 após o ensaio; e uma tendência para vermelho, em consequência do aumento das medidas do parâmetro a^* , saindo de 4,3 a 5,2 previamente ao experimento, para leituras entre 4,8 a 6,4 depois do experimento. A coordenada cromática L^* variou entre 59,7 a 62,7 antes do ensaio, chegando a leituras entre 54,1 a 63,3 após o ensaio.

Em contrapartida, Suzuki (2018) apresentou os dados obtidos pela espectrofotometria efetuada nos pisos, escadas, colunas e paredes do Palácio da Justiça de São Paulo, constituído pelo Granito Itupeva. O autor obteve uma média do parâmetro L^* de 61,9, para a pedra sem polimento; o parâmetro a^* teve uma média de 7,1; enquanto que o parâmetro b^* apresentou média de 11,8. Como pode se observar, com exceção da coordenada L^* , as leituras obtidas pelo autor foram superiores às medidas obtidas na presente pesquisa, podendo tratar-se de fácies petrográficas distintas do Granito Itupeva. As diferentes características texturais e composicionais deste granito foi discutida em Araújo (2018), o que explicaria as diferenças cromáticas obtidas nos dois trabalhos.

Os resultados da espectrofotometria apontaram aumento da variação de cor (ΔE) nas porções emersas nas amostras ITU-A (8,0), ITU-B (8,0) e ITU-C (5,5), nos níveis da solução da urina na ITU-A (7,1) e ITU-C (6,3) e na porção imersa do ITU-A (4,5); e pequena variação de cor nas zonas imersas do ITU-B (2,8) e ITU-C (2,7) e na linha de solução do ITUB (1,9). Esta medida anômala detectada no ITU-B, deveu-se à presença de grande quantidade de sais formados, o que gerou um clareamento desta zona do corpo de prova; sendo assim, optou-se por desconsiderá-lo. Foi concluído que a variação total da cor foi mais expressiva nos níveis da solução e porções emersas, com pouca variação no nível imerso.

Como os valores de ΔE ficaram em média acima de 3,0, as alterações cromáticas foram perceptíveis ao olho humano, claramente visíveis nas faces das amostras.

No início do ensaio de alteração acelerada, o Granito Piracaia não apresentou alterações cromáticas, todavia, a amostra PI-C revelou intensa umidade na base do corpo de prova (parte imersa) durante os períodos de secagem. Com o passar dos dias, esta feição também foi confirmada nas outras 2 amostras do granito, porém a umidade não ficou restrita apenas às porções imersas, havendo também, propagação para as partes emersas dos corpos. No meio do experimento foi verificada a presença de sais nas porções emersas do PI-A e PI-B. Notou-se a permanência de forte umidade nas 3 amostras até o fim do ensaio, somado ao aparecimento de escurecimento da linha da solução de urina na PI-C e surgimento de sais nos 3 corpos de prova. Um ano após o término do experimento, foi corroborada a presença do nível de solução nas 3 amostras; escurecimento das respectivas porções emersas, com presença de sais em todos os corpos de prova.

Comparativamente, as feições observadas na amostra PI-E, com os corpos de prova estudados no experimento, indicaram uma intensidade maior nas alterações cromáticas, na quantidade de sais presentes na superfície da PI-E e nas manchas detectadas nas faces desta amostra. Esta grande diferença nas alterações pode ser atribuída à ausência de higienização nesse corpo de prova.

No ensaio de imersão parcial realizado por Gimenez (2018) foram observados que os corpos expostos aos ácidos nítrico e clorídrico exibiram perda de cor no topo e escurecimento na base; enquanto que, a amostra imersa no ácido sulfúrico, não apresentou variação cromática na base, porém foi identificada uma faixa com amarelamento intenso no centro da lateral desse corpo. Esta última feição também foi observada no corpo exposto ao ácido nítrico. Por fim, constatou que, após a imersão parcial, o Granito Piracaia apresentou formação de eflorescências, em resposta à ação do ácido sulfúrico.

Da mesma forma, Meyer et al. (2003) realizaram experimento de imersão, no qual constataram que o Granito Piracaia apresentava forte descoloração e corrosão sob ataque do ácido clorídrico (alta susceptibilidade); leve perda de cor frente ao ataque do ácido cítrico e baixa susceptibilidade em resposta da ação do cloreto de amônia.

Em relação aos sais formados durante o experimento, a sua composição química foi obtida por MEV, por meio de material extraído da amostra PI-B, onde foram detectados picos de elementos possivelmente advindos da solução de urina, especialmente fósforo (P) e cloro (Cl), por serem incomuns em rocha granítica. A própria formação de eflorescência demonstra a efetividade da urina na ação de alteração nas rochas ensaiadas.

No tocante ao ensaio de medição da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, constata-se que, após o experimento, não houve redução na direção paralela para as amostras do Granito Piracaia, porém, um ano depois do término do ensaio, apresentou pequena redução das velocidades para todos os corpos de prova (1,4 – 2,2%). No mesmo prazo, de acordo com a direção perpendicular, o Granito Piracaia apresentou aumento da velocidade de ondas ultrassônicas apenas para a amostra PI-B (6%), de 5.181 m/s a 5.500 m/s, enquanto que houve pequenas diminuições nas outras 2 amostras (1-2%).

Para a mesma configuração de medição de propagação das ondas ultrassônicas (transdutores de 150 kHz, em ensaio de imersão parcial), Gimenez (2018) observou aumento das velocidades de 0,24 e 0,30 km/s em amostras expostas aos ácidos nítrico e clorídrico, respectivamente, enquanto que o corpo de prova exposto ao ácido sulfúrico, não apresentou alteração.

Godoy e Arrais (2004) apresentaram resultados dos ensaios de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas, para os 3 tipos do Granito Piracaia descritos na literatura: granulação fina (5.455 m/s), granulação fina/média: (5.318 m/s) e granulação média (5.183 m/s). Comparando esses valores com aquelas obtidas após o ensaio de imersão parcial na urina (PI-A = 5.175 m/s; PI-B = 5.201 m/s; PI-C = 5.520 m/s), conclui-se que as velocidades medidas encontram-se compatíveis com aquelas apresentadas pelos autores citados, e dessa forma, indicando a não alteração deste parâmetro após o experimento.

No método espectrofotométrico, não foi observada alteração significativa na coordenada cromática a^* das amostras do Granito Piracaia expostas à solução de urina artificial; todavia, a coordenada b^* indicou aumento no nível da solução da

amostra PI-C e nas faces emersas dos corpos; e redução das leituras nas linhas de solução (PI-A e PI-B) e porção imersa da PI-B.

Em algumas faces das amostras analisadas foram obtidos ΔE inferiores a 3,0: nível da solução da PI-A (2,5) e nas porções imersas (PI-A=1,9; PI-B=2,0; PI-C=2,4), indicando que estas feições não são perceptíveis ao olho humano, já que o limite visível adotado é ΔE acima de 3,0. E de fato, visualmente, não foi observada alteração cromática.

Este método também foi utilizado por Gimenez (2018), que observou que o parâmetro a^* não apresentou alteração expressiva nos corpos analisados; porém o parâmetro b^* indicou aumento, principalmente na faixa amarela do corpo exposto ao ácido nítrico e nas laterais da amostra imersa no ácido sulfúrico.

A formação de sais em algumas zonas das amostras dos 3 granitos ensaiados está relacionada à ascensão da solução de urina através dos corpos de prova por meio da capilaridade do material rochoso. Durante os períodos de secagem, os solutos da solução infiltrada nos corpos de prova depositam-se nas faces ou no interior da amostra.

Frasca (2003) mostra que as rochas graníticas menos densas são compostas por feldspatos com baixo teor de minerais máficos. Nas amostras utilizadas nos ensaios de alteração acelerada com uso de urina artificial, isso pode ser corroborado na Tabela 8, na qual se verifica que os granitos Itaquera e Itupeva apresentam menores massas específicas que o Granito Piracaia. Foi observado também que a absorção de água nas rochas graníticas foi maior naquelas que apresentavam menor densidade, devido à maior quantidade de vazios nestas rochas. O mesmo foi observado por Becerra e Costa (2007).

Na Tabela 8 observa-se que dos 3 granitos estudados, o Piracaia é o mais denso, com índices menores de porosidade e absorção de água. No entanto, nos experimentos aqui realizados, foi observado que o Granito Piracaia apresentou indícios de uma maior absorção de água, quando comparado com as demais rochas, uma vez que apresentou alto índice de umidade dos corpos de prova durante os períodos de secagem.

Tabela 8. Índices físicos dos três granitos estudados.

Tipo de Granito	Massa Específica (kg/m³)	Porosidade (%)	Absorção de Água (%)
Granito Itaquera ⁽¹⁾	2.639	0,62	0,24
Granito Itupeva ⁽²⁾	2.616	0,95	0,36
Granito Piracaia	⁽¹⁾ 2.844	0,39	0,14
	⁽²⁾ 2.803	0,52	0,19

(1) Gimenez (2018)

(2) Caruso et al. (1990)

Gimenez (2018) observou que a densidade das amostras do Granito Piracaia imersas em soluções ácidas não apresentou alterações. As amostras imersas nas soluções de ácido nítrico e clorídrico apresentaram redução dos índices de porosidade e absorção de água, respectivamente, 15% e 7%, enquanto que aquelas expostas ao ácido sulfúrico, não apresentaram variações.

8. CONCLUSÕES

Esta dissertação foi realizada com objetivo de avaliar e simular a ação da urina humana e/ou de animal em rochas ígneas oriundas do Estado de São Paulo, as quais foram amplamente utilizadas na construção do patrimônio histórico do Centro Velho do município de São Paulo.

Os três granitos selecionados apresentaram uma boa resistência à ação da urina, mas com os resultados aqui obtidos, é possível assumir que a urina é um agente que provoca alteração na pedra, principalmente quanto a sua estética, modificando sua cor, e provocando a formação de eflorescência salina, o que pode, com o decorrer do tempo, provocar danos em relação à sua resistência e consequente conservação do patrimônio.

Dentre os 3 granitos analisados, o Itupeva foi o que apresentou maior alteração cromática e o Piracaia a menor mudança na cor.

De acordo com os grupos de higienização, foi constatado que o processo de limpeza com água corrente representou a melhor eficácia na eliminação da urina.

Ressalta-se que a urina humana, ou animal, tem componentes biológicos próprios e cor mais intensa que a urina artificial. Isso poderia alterar mais fortemente a cor da pedra e a formação de eflorescência salina em ambientes urbanos. Somado a este fato, o uso de produtos de limpeza em prédios e calçadas, se não forem adequadamente escolhidos, também vão provocar a alteração da pedra a longo prazo.

Podemos concluir que algumas feições de degradação, como destacamento, mancha e alterações cromáticas, observadas em monumentos e edifícios do Centro Velho de São Paulo são, possivelmente, provenientes da ação da urina.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, J.K.G., Aued, N., Soares, F.Z.M., Jacques, L.B., Kaizer, M.R., Mallmann, A., 2014, Avaliação da cor de um compósito com espectrômetro em diferentes modos de leitura e condições de armazenagem: Revista da Faculdade de Odontologia (RFO), Universidade de Passo Fundo (UPF), v. 19, nº 1, p. 101-106.
- Andrade, R.M.F., 1952, Brasil: Monumentos Históricos e Arqueológicos: Instituto Panamericano de Geografia e Historia, Comisión de Historia 35, Monumentos Históricos Y Arqueológicos III, México, 223 p.
- Andrade, S., 2016, Análises por LA-ICPMS em zircões de rochas graníticas da faixa Ribeira do Estado de São Paulo – SE do Brasil: implicações genéticas e geocronológicas [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 361 p.
- Araújo, F.P., 2018, O Leucogranito Inhandjara: um exemplo de diferenciação magmato-hidrotermal na província granítica Itu, SP (Brasil) [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 117 p.
- Becerra, J.E.B, Costa, A.C., 2007, Ensaios de alteração acelerada para avaliação da durabilidade de seis granitos ornamentais brasileiros: Geonomos, v. 15, nº 2, p. 33-42.
- Bouatra, S., et al., 2013, The human urine metabolome: PLOS One, v. 8, nº 9, e73076, p. 1-28.
- Brooks, T., Keevil, C.W., 1997, A simple artificial urine for the growth of urinary pathogens: Letters in Applied Microbiology, v. 24, nº 3, p. 203-206.
- Candeias, S.E., 2014, Arquitetura em pedra: construção, revestimento e relação com a paisagem [Dissertação de Mestrado]: Lisboa, Universidade Lusíada de Lisboa, Faculdade de Arquitectura e Artes, 184 p.
- Caruso, L.G., Braga, T.O., Frascá, M.H.O., Frajallat, J.E.S., Frazão, E.B., Rodrigues, E.P., Oliveira, M.C., 1990, Catálogo das Rochas Ornamentais do Estado de São Paulo: São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).
- Chutipongtanate, S., Thongboonkerd, V., 2010, Systematic comparisons of artificial urine formulas for in vitro cellular study: Analytical Biochemistry, v. 402, p. 110-112.
- Costa, A.G., 2016, Patrimônio geológico construído do Brasil: materiais pétreos e extensão da deterioração, *in* Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, 9º, João Pessoa, PB, Anais, p. 1-11.
- Del Lama, E.A., Szabó, G.A.J., Dehira, L.K., Kihara, Y., 2008, Impacto do intemperismo no arenito de revestimento do Teatro Municipal de São Paulo: Geologia USP - Série Científica, v. 8, nº 1, p. 75-86, doi:10.5327/Z1519-874X2008000100006.
- Del Lama, E.A., Dehira, L.K., Reys, A.C., 2009, Visão geológica dos monumentos da Cidade de São Paulo: Revista Brasileira de Geociências, v. 39, nº 3, p. 409-420, doi: 10.25249/0375-7536.2009394409420.

- Del Lama, E.A., Dehira, L.K., Grossi, D., Kuzmickas, L., 2016, The colour of the granite that built the city of São Paulo, Brazil: Color Research and Application, v. 41, n° 3, p. 241-245.
- Del Lama, E.A., Gimenez, A.M.S., Grossi, D., Machado, D.F.R., Kuzmickas, L., Rodrigues, N.M., 2018, Patrimônio pétreo paulistano: análise sob a ótica de propagação de ondas ultrassônicas: Cadernos do Lepaarq, v. 15, n° 30, p. 229-236, doi:10.15210/lepaarq.v15i30.13012.
- Delgado Rodrigues, J., Gonçalves, T.D., 2006, Sais solúveis nas construções históricas: introdução e relato sumário *in* Proceedings do seminário: Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções, Lisboa, LNEC, 14-15 Fevereiro de 2005.
- Di Benedetti, V., 2006, Estudo das alterações ocorridas nas rochas ornamentais utilizadas em monumentos arquitetônicos: Museu Julio de Castilhos e Cúpula da Catedral Metropolitana de Porto Alegre [Dissertação de Mestrado]: Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências.
- Frasca, M.H.B.O., 2003, Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento [Tese Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi:10.11606/T.44.2003.tde-03052013-150852.
- Frasca, M.H.B.O., Yamamoto, J.K., 2003, Ensaio de alteração acelerada em rochas para revestimento – estudos experimentais em rochas graníticas *in* Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, 4º, Fortaleza, CE, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/SBG, p. 165-172.
- Frasca, M.H.D.O., Navarro, F.C., Quitete, E.B., 2015, Staining tests for granitic stone conservation *in* Lollino, G., Giordan, D., Marunteanu, C., Christaras, B., Yoshinori, I., Margottini, C., eds., Engineering Geology For Society And Territory, v. 8. p. 511-514.
- Galembeck, T.M.B., Wernick, E., Godoy, A.M., 2001, Tipologia de zircão de granitos I e A (rapakivi) coexistentes no completo granitóide Itu, SP: Revista Geociências da Universidade Estadual de São Paulo - Unesp, Instituto de Geociências, v. 20, no. 1, p. 25-36.
- Gimenez, A.M.S., 2010, Avaliação do comportamento da aplicação de ondas ultrassônicas no Monumento às Bandeiras [Dissertação de Mestrado]: São Paulo. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.
- Gimenez, A.M.S., 2018, Suscetibilidade experimental de rochas do patrimônio histórico aos agentes do intemperismo [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.
- Gimenez, A.M.S., Del Lama, E.A., 2014, Comportamento de ondas ultrassônicas no Granito Mauá para a conservação do Monumento às Bandeiras: Revista Geologia USP-Série Científica, v. 14, n° 3, p. 47-60.
- Godoy, A.M; Arrais, J.C.P., 2004, Aspectos geológicos e tecnológicos do Granito Preto Piracaia – SP: Geociências, UNESP, v. 23, n° 1/2, p. 21-30.
- Grossi, D., 2013, Análise do estado de conservação do Monumento a Ramos de Azevedo com utilização de métodos não destrutivos [Dissertação de Mestrado]:

- São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi:10.11606/D.44.2013.tde-14112013-105630.
- Grossi, D., 2016, Avaliação da aplicação de consolidantes no arenito Itararé, constituinte da fachada do Teatro Municipal de São Paulo [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi:10.11606/T.44.2018.tde-28062018-085428.
- Grossi D., Del Lama, E.A., 2015, Ultrasound technique to assess the physical conditions of the monument to Ramos de Azevedo: Rem (Revista Escola de Minas), v. 68, n° 2, p. 171-176.
- Grossi, D., Del Lama, E.A., Garcia-Talegon, J., Iñigo, A.C., Vicente-Tavera, S., 2015, Evaluation of colorimetric changes in the Itaquera granite of the Ramos de Azevedo Monument, São Paulo: International Journal of Conservation Science, v. 6, p. 313-322.
- ICOMOS-ISCS, 2008, Illustrated Glossary on stone deterioration patterns. Glossário ilustrado das formas de deterioração da pedra. Versão inglês-português.
- Janasi, V.A., 1986, Geologia e petrologia do maciço monzodiorítico-monzonítico de Piracaia-SP [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 281 p.
- Janasi, V.A., Alves, A., Vlach, S.R.F, Leite, R.J., 2003, Granitos peraluminosos da porção central da Faixa Ribeira, Estado de São Paulo: Sucessivos Eventos de Reciclagem da crosta continental do neoproterozóico: Geologia – USP, Série Científica, v. 3, p. 13-24, doi:10.5327/S1519-874X2003000100002.
- Kanke, R.A., 2013, Utilização do granito Itaquera em obras históricas do centro da Cidade de São Paulo [Monografia de Trabalho de Formatura]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 159 p.
- Kuzmickas, L., 2013, Estado de conservação dos monumentos pétreos do Cemitério da Consolação [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, 150 p.
- Kuzmickas, L., Del Lama, E.A., 2014, Utilização de métodos não destrutivos no patrimônio histórico: estudo de caso da escultura O Sepultamento de Victor Brecheret: Revista Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental, v. 4, n° 1, p. 9-22.
- Machado, D.F.R., 2012, Catedral da Sé de São Paulo: análise do estado de conservação das rochas do templo por métodos não destrutivos [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 134 p.
- Magalhães, S.M.F., 2006, Educação patrimonial através da compreensão da arquitetura de museus na cidade de São Paulo [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade São Judas Tadeu, 166 p.
- Marcondes, M.J.A., 2008, Patrimônio cultural e planejamento: um balanço da trajetória na cidade de São Paulo, *in* Fórum Patrimônio – Ambiente Construído e Patrimônio Sustentável, Belo Horizonte, Brasil, v. 2, n° 1, p. 89-100.

- Matsukura, Y., Oguchi, C., Kuchitsu, N., 2004, Salt damage to brick kiln walls in Japan: spatial and seasonal variation of efflorescence and moisture content: *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, v. 63, p. 167-176.
- Meyer, A.P., Artur, A.C., Navarro, F.C., 2003, Principais fatores petrográficos condicionantes da resistência ao ataque químico em rochas de revestimento, *in* Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, 4º, Fortaleza, CE, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/SBG, p. 153-164.
- Navarro, C.R., Doehne, E., 1999, Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern: *Earth Surface Process Landforms* v. 24, nº 3, p. 191-209.
- Oliveira, M.M. de., 2016, Sobre pedra, arquitetura e restauro: *Geonomos*, v. 24, nº 2, p. 21-29.
- Pereira, R.M., Neumann, R., Ávila, C.A., Castro, C., 2008, Determinação da gênese da cassiterita com base na sua composição química e inclusões minerais: ocorrências no sul e sudeste brasileiro: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, nº 2, p. 246-252.
- Reys, A.C., 2006, Estado de conservação dos monumentos da cidade de São Paulo: formas de alteração e conservação [Monografia de Trabalho de Formatura]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 131 p.
- Reys, A.C., Del Lama, E.A., Dehira, L.K., 2008, Monumentos da cidade de São Paulo: formas de alteração e conservação: *Revista Centro de Preservação Cultural*, Universidade de São Paulo, v. 5, p. 93-122, doi: 10.11606/issn.1980-4466.v0i5p93-122.
- Ribeiro, A.J.C.A., 2010, Edifícios modernos e o centro histórico de São Paulo: dificuldades de textura e forma [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, doi: 10.11606/T.16.2010.tde-10062010-163449.
- Ribeiro, R.C.C., Castro, N.F., Queiroz, J.P.C., Daniel, V.M., 2011, Alterações causadas em rochas ornamentais pelo efeito do ácido úrico e da uréia presentes na urina: *Série Rochas e Minerais Industriais (SRMI-16)*: Rio de Janeiro, CETEM/MCT. 50 p.
- Sasse, H.R., Snethlage, R., 1997, Methods for the evaluation of stone conservation treatments, *in* Baer, N.S., Snethlage, R., eds, *Saving our architectural heritage: The conservation of historic stone structures*, Chichester and New York: John Wiley & Sons, p. 223-244.
- Streckeisen, A., 1976, To each plutonic rock its proper name: *Earth-Science Reviews*, v. 12, nº 1, p. 1-33.
- Suzuki, A.T., 2018, Estudo e análise do estado de conservação das rochas, por método não-destrutivo, do Palácio da Justiça de São Paulo [Dissertação de Mestrado]: São Paulo. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 123 p.
- Tassinari, C.C.G., 1988, As idades das rochas e dos eventos metamórficos da porção sudeste do Estado de São Paulo e sua evolução crustal [Tese de

Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, doi: 10.11606/T.44.1988.tde-18032013-162323.

Uchida, E., Ogawa, Y., Maeda, N., Nakagawa, T., 1999, Deterioration of stone materials in the Angkor Monuments: Cambodia: Engineering Geology, v. 55, n° 1-2, p. 101-112.

Wilczynska-Michalik, W., 2004, Chemical composition of precipitation in Kraków: its role in the stone building materials *in* Smith, B.J., Turkington, A.V., eds., Stone decay its causes and controls: United Kingdom, Donhead, p. 130-147.