

## ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA SÔNICA PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE ALGUNS AZULEJOS PORTUGUESES DO CENTRO HISTÓRICO DE SÃO LUÍS – MA

Sousa M. R. A. Jr.<sup>1,2</sup>, Aires M. F. M.<sup>1,4</sup>; Prado A. D.<sup>1,3,4</sup> Macedo Paiva A. E.<sup>1,3,4</sup>,  
Rivas Mercury J. M.<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA).

<sup>2</sup>Departamento Acadêmico de Química (DAQ)

<sup>3</sup>Departamento de Mecânica e Materiais (DMM)

<sup>4</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM)  
Avenida Getúlio Vargas nº 04, Monte Castelo - CEP 65030-005 – São Luís – MA

### RESUMO

*O centro Histórico de São Luís (CHSL), capital do Estado do Maranhão, é mundialmente conhecido como o maior acervo azulejar da América Latina, sendo este conjunto arquitetônico (3600 prédios civis e religiosos) reconhecido pelo UNESCO em 1997 como Patrimônio Imaterial da Humanidade. Todo este patrimônio passa por um processo de deterioração acelerado provocado pela falta de uma política de conservação e restauro, bem como, pela ação de fatores de ordem físico, química e biológico (intemperismo). No presente trabalho foram determinadas as propriedades físico-mecânicas de azulejos históricos portugueses do CHSL, previamente caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX), mediante ensaios destrutivos (Tensão de Ruptura a Flexão (TRF); Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), e não destrutivos de Espectroscopia de Ressonância Sônica (ERS) (Módulo de Young (E), Razão de Poisson ( $\nu$ ), e Modulo de Rigidez (G)). Os resultados mostraram que os materiais estudados apresentam valores de TRF variáveis entre 9-20 Mpa, com AA 12-21% e Porosidade entre propriedades mecânicas e físicas características de materiais 22-35%, estando estes valores de acordo com dados da literatura para este tipo de materiais.*

**Palavras chaves:** *Espectroscopia de Ressonância Sônica, Azulejos Portugueses, Caracterização.*

## 1. INTRODUÇÃO

O grande acervo azulejar presente nas construções do Centro Histórico de São Luís (CHSL) tornou a capital do Estado do Maranhão conhecida como “Cidade dos Azulejos” tombada pela UNESCO, em 1997, como Patrimônio Cultural da Humanidade, sendo a maioria dos azulejos de origem portuguesa, dos séculos XVIII e XIX.

Vários fatores vêm afetando a preservação deste acervo azulejar, símbolo da identidade cultural da cidade, este entre os quais podemos citar: o intemperismo urbano (umidade, líquens, maresia e gases de missões de automóveis), inúmeras patologias, bem como, a falta de uma política de conservação e restauro. Como resultado deste descaso uma grande perda deste patrimônio vem ocorrendo nos últimos anos.

Vários estudos destacam a importância de se caracterizar azulejos históricos com a finalidade da restauração e preservação dos mesmos. *Almeida, 2011*<sup>(1)</sup> estudou azulejos do século XVII de um painel pertencente ao acervo do Ecomuseu do Seixal (Portugal), através da caracterização técnica e material dos azulejos, da identificação dos materiais utilizados nas intervenções e da execução de um tratamento de conservação. *Santos et al., 2012*<sup>(2)</sup> estudaram a porosidade de azulejos portugueses do século XVI a XX, com a finalidade de avaliar a eficiência de um tratamento de conservação com Paraloid B-72. *Rivas Mercury et al., 2013*<sup>(3)</sup> caracterizaram a composição química e mineralógica de azulejos portugueses do Centro Histórico de São Luís – MA, visando determinar possíveis as matérias primas e temperaturas de queima.

Com base na literatura, entende-se a preservação como a manutenção de um bem, no estado físico em que se encontra, e a desaceleração de sua degradação, com objetivo principal de manter o mesmo na memória coletiva, pois sabe-se que o patrimônio é o testemunho vivo da herança cultural de gerações passadas que exerce papel fundamental no presente e que se projeta para o futuro. Conforme *Coelho (1993)*<sup>(4)</sup>, um dos grandes problemas enfrentados para se preservar o patrimônio consiste na utilização de materiais e técnicas que sejam adequadas para recuperação do imóvel e compatível com as configurações originais, sem esquecer dos significados e representações que este possui.

Portanto, o uso de uma técnica de caracterização não destrutiva como a ERS é de grande interesse para a compreensão das propriedades físicas de materiais de alto valor cultural. A ERS é muito utilizada na caracterização de materiais cerâmicos e compósitos, por ser uma técnica de ensaio não destrutivo é possível aproveitar as amostras em outros ensaios. A partir desta técnica é possível determinar os módulos elásticos (Módulo de Young ( $E$ ), Módulo de cisalhamento ( $G$ ) e Razão de Poisson ( $\nu$ )) que são fundamentais na análise do comportamento mecânico de um material de diferentes materiais.

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi determinar as propriedades físico-mecânicas de azulejos históricos portugueses, dos séculos XVIII e XIX, do CHSL, mediante ensaios destrutivos: Tensão de Ruptura a Flexão (TRF) em três pontos e não destrutivos: Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA) e Espectroscopia de Ressonância Sônica com a finalidade de contribuir para a compreensão das características físicas dos azulejos históricos portugueses de São Luís –MA.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Identificação das amostras

Fragmentos de azulejos portugueses do Centro Histórico de São Luís - MA (CHSL), dos séculos XVIII e XIX, foram doadas pelo Centro de Criatividade Odylo Costa Filho.

Tabela 1: Identificação das amostras dos azulejos de acordo com o século e padrão.

SÉCULO XVIII	SÉCULO XIX
CMJ-03	PE-11

	
<b>PMJ-07</b>	<b>PE-14</b>
	
<b>PMJ-08</b>	<b>PE-69</b>
	

Inicialmente as amostras foram identificadas de acordo com o século e padrão, através do Catálogo dos Azulejos de São Luís (LIMA, 2004)<sup>(5)</sup>. As mesmas foram denominadas como: CMJ 03 XVIII, PMJ 07 XVIII, PMJ 08 XVIII, PE 11 XIX, PE 14 XIX e PE 69 XIX, conforme a Tabela 1.

## **2.2 Preparação das amostras**

Os fragmentos de azulejos foram recebidos no laboratório e retirada a argamassa de assentamento com o auxílio de um pequeno cinzel, após as peças foram lavadas com água destilada e sabão neutro. Em seguida, foram secas em estufa (Marconi MA 037) na temperatura de 110°C, durante 48 horas até peso constante. As amostras foram cortadas nas dimensões 25 x 60 mm com uma serra diamantada, obtendo-se assim pelo menos 3 peças de cada fragmento, que foram

usados posteriormente na realização dos ensaios de caracterização mecânica. Em nenhum dos corpos de prova obtidos foi retirado o vidrado.

## **2.3. Caracterização mecânica das amostras**

### ***2.3.1. Espectroscopia de Ressonância Sônica***

Os módulos elásticos: módulo de Young (E), módulo de cisalhamento (G) e razão de Poisson ( $\nu$ ) dos azulejos estudados foram determinados mediante o uso da Espectroscopia de Ressonância Sônica pelo método de varredura de frequência (ressonância de barras) de acordo com a norma ASTM 1875-00<sup>(6)</sup>, utilizando-se um equipamento SCANELASTIC – ATPC (Figura 2).



Figura 2: Equipamento Scanelastic ATPC pelo método de ressonância de barras.

Para a determinação do primeiro pico de flexão e o primeiro de torção foi seguido a recomendação do método ASTM 1876-07<sup>(7)</sup>.

### ***Resistência a Flexão***

O ensaio de resistência a flexão em três pontos foi realizado em uma máquina de ensaio EMIC-DL de 100 kN, segundo a norma NBR 13818-97<sup>(8)</sup>, em pelo menos três peças de cada azulejo.

## **2.4 Caracterização física das amostras**

A absorção de água (AA) e a porosidade aparente (PA) dos azulejos foram determinadas segundo a norma 13818-97<sup>(8)</sup> em pelo menos três peças de

cada azulejo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Propriedades físico-mecânicas dos azulejos

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização da porosidade aparente (PA), absorção de água (AA), tensão de ruptura à flexão (TRF), módulo de Young (E) e módulo de Cisalhamento (G), para as amostras do século XVIII (PMJ-07, PMJ-08, CMJ-03) e para as amostras do século XIX (PE-11, PE-14 e PE-69).

Tabela 1: Caracterização físico-mecânica das amostras de azulejos dos séculos XVIII e XIX.

Século	Amostra	PA (%)	AA (%)	TRF (MPa)	E (GPa)	G (GPa)
XVIII	CMJ 03	34,76	21,22	9,1 ± 0,4	17,90 ± 0,70	7,61 ± 1,10
	PMJ 08	24,80	13,87	11,4 ± 1,0	21,73 ± 1,20	9,14 ± 0,40
	PMJ 07	23,10	12,74	11,8 ± 0,1	24,02 ± 0,50	10,47 ± 0,30
XIX	PE 11	22,52	12,82	20,6 ± 0,7	23,66 ± 0,10	10,62 ± 0,20
	PE 69	24,94	14,12	14,5 ± 2,2	23,14 ± 0,10	10,49 ± 0,04
	PE 14	26,86	14,37	13,9 ± 3,5	19,35 ± 0,30	8,11 ± 0,53

Observa-se que porosidade das amostras tanto do século XVIII e XIX varia entre 22 a 35%, já a absorção de água varia entre 12 e 21%. Por outro lado, os valores de TRF superam o valor de 11 MPa. Estes valores estão de acordo com os valores obtidos por Carvalho et al.<sup>(9)</sup> para azulejos antigos portugueses. Outro aspecto importante a ser observado nestes resultados é que estes azulejos poderiam ser classificados atualmente como tipo BIII, de acordo com a norma NBR 13818-97<sup>(8)</sup> (anexo B e C).

Apesar da dispersão nos resultados dos ensaios físicos realizados, pode-se observar que a TRF dos azulejos do século XIX é maior do que os do século XVIII, o que indica claramente mudanças tecnológicas sensíveis entre ambos os grupos de materiais, como foi sugerido por Carvalho e colaboradores<sup>(9)</sup>, os quais atribuíram estes câmbios a melhorias no processamento das materiais primas.

A Figura 3 mostra o espectro de ressonância de barras para a amostra PE-69-XIX obtida no SCANELASTIC – ATCP, onde pode-se observar frequências de flexão

(Fn) e torção (Tn) detectadas no material durante o ensaio e utilizadas para o cálculo dos módulos elásticos.

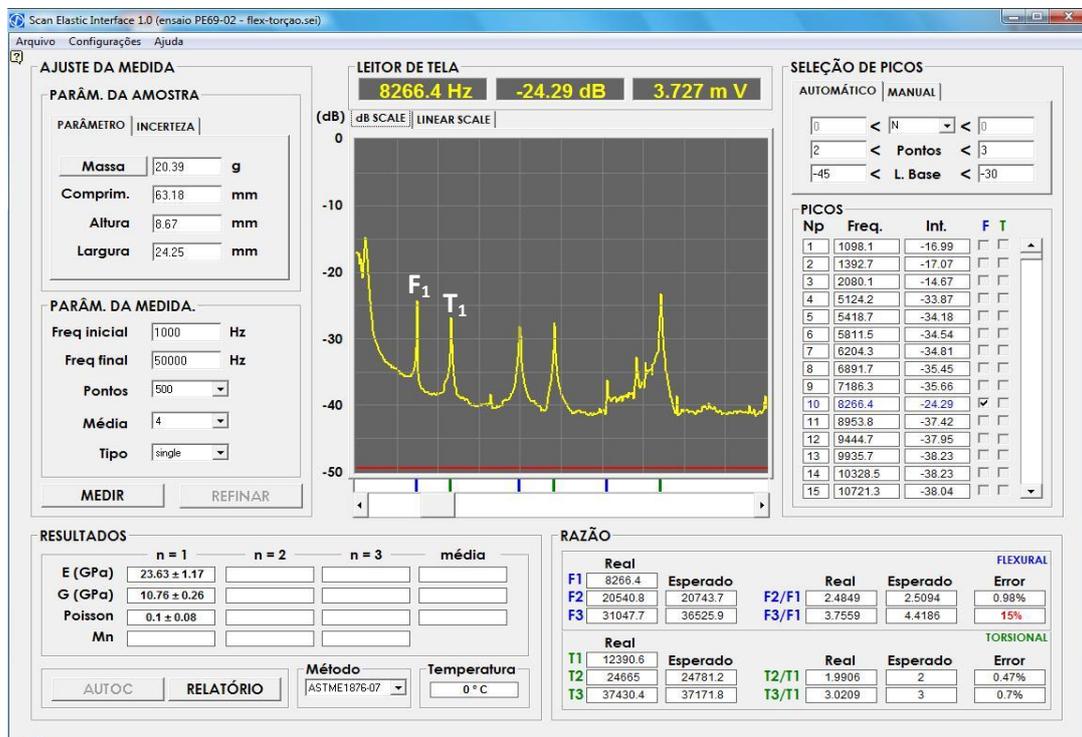


Figura 3. Resultados obtidos no Ensaio de Espectroscopia sônica.

É importante lembrar que um material poroso está constituído por fases cristalinas, vítreas e pela porosidade (aberta e fechada). Estas fases influenciam de maneira significativa o comportamento do módulo de elasticidade, sendo sua variação exponencial em função da porosidade.

Com base na Tabela 1, pode-se observar que o módulo de Young (E) e o módulo de cisalhamento (G) aumentam à medida que a porosidade aparente decresce em todas as peças, isto está de acordo com a literatura<sup>(10-12)</sup>. Também se observa na mesma tabela que os valores do módulo elástico não ultrapassam 30 MPa, valores que estão de acordo Amoros et al., 2010<sup>(13)</sup>.

A Figura 4 (a-b) mostra a variação do módulo de elasticidade com a densidade aparente e a porosidade nas peças do século XVIII e XIX, respectivamente.

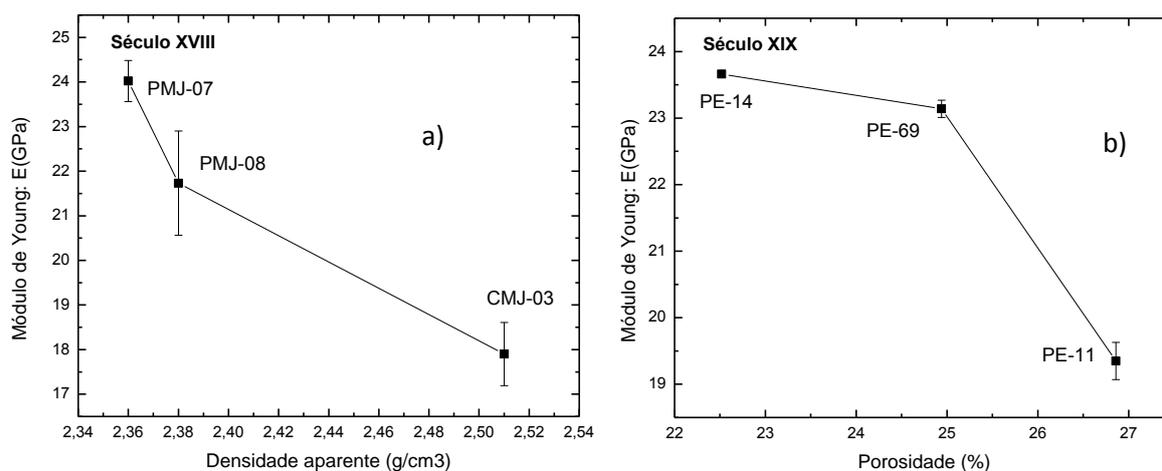


Figura 4: a) Variação do módulo de elasticidade com a densidade aparente para peças do século XVIII. b) variação do módulo de elasticidade com a porosidade para peças do século XIX.

Observa-se claramente uma diminuição do módulo de elasticidade com a densidade aparente e a porosidade nas peças do século XVIII e XIX, respectivamente. Esta tendência se explica levando em conta a temperatura de queima e a evolução das fases presentes nas peças queimadas, já que azulejos são materiais multifásicos, cujo módulo de elasticidade total corresponde a um valor intermediário dos valores de módulo de elasticidade das respectivas fases presentes no material.

Uma comparação do módulo elástico e da TRF das peças do século XVIII e XIX mostra que as peças fabricadas no século XIX apresentam, em média, valores superiores. Apesar destes materiais apresentarem as mesmas fases mineralógicas, as porcentagens dos constituintes diferem, apresentando as peças do século XIX maiores porcentagens de quartzo, gelhenita e wollastonita na sua composição, conforme caracterizado previamente por *Rivas et al., 2013*<sup>(3)</sup>, o que confirma mais uma vez que as temperaturas de queima destes azulejos não deve ter ultrapassado 950 °C, como afirmam vários autores. Deve-se ter em conta que os valores do módulo elástico medido e da TRF foram determinados em fragmentos dos biscoitos cobertos com o vidro, o que pode estar influenciando os resultados obtidos. Porém, no caso de materiais de alto valor cultural, como é caso dos azulejos do CHSL, os quais são raros e escassos, parece ser adequado o uso da ERS como

forma de obter complementar as informações obtidas por outras técnicas analíticas e de ensaio.

#### **4. CONCLUSÕES**

A espectroscopia de ressonância sônica se apresentou uma técnica eficiente para determinação das propriedades mecânicas dos azulejos, pois além de ser um ensaio não-destrutivo, é possível obter módulos elásticos importantes para se caracterizar um dado material. Os resultados dos módulos elásticos, as propriedades físicas e a tensão de ruptura a flexão levaram a conclusão que os azulejos possuem características de um material poroso, conforme já destacado pela literatura. Além disso, é possível afirmar que a mudança das características químicas e mineralógicas das peças do século XIX, em relação as do século XVIII, foram fatores decisivos para o aumento das propriedades mecânicas dos azulejos.

#### **REFERÊNCIAS**

1. Almeida S.C. Caracterização material e conservação e restauro de um painel de azulejos do séc.XVI do Ecomuseu do Seixal, Portugal. 2011, 94p. Dissertação (Mestrado em Conservação e Restauro). Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa.
2. Santos T. P.; Vaz M. F.; Pinto M. L.; Carvalho A. P. Porosity characterizational od Portuguese ceramic tiles. *Construction and Building Materials*, v.28, p.104-110, 2012.
3. Rivas Mercury, J. M. Chemical and mineralogical characterization of portuguese ceramic tiles in the historic center of São Luís do Maranhão (Brasil): an approximation of the mineralogy and firing temperature of the raw materials. *R.Esc. Minas, Ouro Preto*, 66(1), 91-98, 2013.
4. Coelho, Cristina. Capela de São João Batista de Carapina. 1981, Monografia (Especialização em Conservação e Restauração de Edifícios Históricos) – CECRE/UFBA. Salvador, 1996.
5. Lima Z. Catálogo dos azulejos de São Luís. Centro de Criatividade Odylo Costa Filho, Secretaria de Estada da Cultura (SECMA), 59p. il, 2004.

6. ASTM E 1875-00, Standard test method of dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by sonic resonance, ASTM Standard approved October 10, 2000, published January 2007.
7. ASTM E 1876-07, Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration, ASTM Standard approved June 1, 2007, published June 2007.
8. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Placas Cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios, NBR 13818, Rio de Janeiro, RJ (1997).
9. Carvalho A.P.; Vaz M.F.; Samora M.J.; Pires J. Characterisation of Ceramic Pastes of Portuguese Ancient Tiles. Materials Science Forum, v.514-516, p.1648-1652, 2006.
10. Amoros J.L.; Orts M.J.; Gozalbo A.; Montiel E. Acordo Esmalte-Suporte (III) : Elasticidade dos Suportes e Vidrados Cerâmicos. Ceramica Industrial, v.2, n.3/4, 1997.
11. Callister W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
12. Kingery, W.D; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. Introduction to ceramics. New York: John Wiley & Sons, 1976.
13. Amorós J.L.; Orts M.J., Mestre S.; Garcia-Ten J.; Feliu C. Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties. Journal of the European Ceramic Society. v.30, p.17–28, 2010.

## **SONIC RESONANCE SPECTROSCOPY FOR DETERMINATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL SOME PORTUGUESE TILES OF HISTORICAL CENTER OF SÃO LUÍS - MA**

The Historic Center of São Luís (HCSL), capital of Maranhão, is known worldwide as the largest tile collection in Latin America, and this architectural ensemble (3600 civilian and religious buildings) was recognized by UNESCO in 1997 as Intangible Heritage of Humanity. All this heritage goes through a process of accelerated deterioration caused by the lack of a policy of conservation and restoration, as well as by the action of physical, chemical and biological factors (weathering). In this paper we determine the physical and mechanical properties of Portuguese historical tiles of HCSL, previously characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF) by destructive testing Flexural Strength (TRF); Water Absorption (AA), Apparent Porosity (PA), and Nondestructive Sonic Resonance Spectroscopy (Young's Modulus (E), Poisson's ratio ( $\nu$ ), and Modulus of Rigidity (G)). The results showed that the used materials have values ranging from 9 - 20 MPa with AA 12-21% and porosity between mechanical and physical properties characteristics of materials 22-35 %, and these values are according to the literature for this type of material.

Key words: Sonic Resonance Spectroscopy, Portuguese Tiles, Characterization.