

ESTUDO DA QUÍMICA DE SUPERFÍCIE NA SELEÇÃO DE PROTETIVOS PARA CONSERVAÇÃO E RESTAURO DE BENS PÉTREOS

Daniel Silva Barbutti

Aluno de Graduação em Química Industrial, 9º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM : Agosto de 2013 a julho de 2016

dbarbutti@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

Resumo

Neste estudo foram avaliadas as interações entre três representantes minerais constituintes das rochas ornamentais graníticas (quartzo, microclínio e muscovita) e três protetivos comerciais com propriedades hidrorrepelentes. Os minerais foram caracterizados química e mineralogicamente por análises de fluorescência e difração de Raios-X (FRX e DRX, respectivamente), enquanto os protetivos foram caracterizados por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para avaliação da eficácia dos protetivos, foram realizados estudos de mobilidade eletroforética a partir da avaliação do potencial zeta dos minerais em função do pH, antes e após tratamento com cada produto. Os resultados demonstraram que apenas um protetivo foi capaz de reduzir a eletronegatividade da superfície de todos os minerais, principalmente na faixa levemente ácida de pH, onde ocorrem os principais intemperismos capazes de alterar as propriedades físico-químicas de rochas constituintes de monumentos pétreos expostos em centros urbanos. Análises prévias das rochas de um monumento e dos protetivos inicialmente elegidos para proteção são importantes para a correta conservação e restauro dos bens pétreos que resguardam seus valores artísticos e culturais.

Palavras chave: Conservação e Restauro, Mineral, Potencial Zeta.

STUDY OF SURFACE CHEMISTRY ON PROTECTIVE COATING SELECTION FOR CONSERVATION AND RESTORATION OF STONE-BUILT CULTURAL HERITAGE

Abstract

Interactions between the main minerals that compose the granitic dimension stones (quartz, microcline and muscovite) and three commercial hydrophobic protective coatings were investigated in this study. The minerals were characterized chemically and mineralogically through fluorescence X-ray analysis (XRF) and X-ray diffraction (XRD) respectively, while the protective coatings were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The interactions between minerals and protective coatings were evaluated by zeta potential measurements of the minerals as a function of pH before and after surface treatment with each product. The results showed that only one protective coating was able to reduce the electronegativity in all mineral samples, especially in mildly acidic pH range, where several outdoor

weathering effects occur, modifying the physical and chemical properties of stone-built monuments in urban environment. Previous analysis of the stones that constitute the monument as well as preselected products for its treatment are considered important to guide the proper conservation and restoration of stone-built cultural heritages that enshrine their artistic and historical values.

Keywords: Conservation & Restoration, Mineral, Zeta Potential.

1. INTRODUÇÃO

Os monumentos pétreos encontrados em lugares abertos e constituídos majoritariamente por rochas ornamentais sofrem diversos tipos de intemperismos, sejam eles físicos, químicos, mecânicos e/ou biológicos (ÖZTURK, 1992). Por meio de mecanismos como cristalização de sais, reações entre gases ácidos atmosféricos e superfícies minerais, além de propagações microbiológicas e outros, as rochas podem sofrer alterações físicas e químicas, algumas delas irreversíveis, como alteração de coloração ou fissuras.

Poucos estudos são realizados com o objetivo de garantir suporte tecnológico aos profissionais de conservação e restauro. Durante a etapa de proteção de monumentos rochosos, aplica-se protetivos poliméricos formadores de um filme de tensão superficial reduzida na superfície do substrato rochoso, garantindo uma maior hidrofobicidade (FERRI *et al.*, 2011). Devido à quantidade de produtos no mercado e de monumentos históricos no Brasil de grande importância histórica e cultural, estudos interdisciplinares são necessários para a conservação, consolidação, proteção e restauro dos mesmos.

2. OBJETIVOS

Verificar a interação físico-química entre produtos de proteção comerciais e minerais representativos de rochas graníticas, buscando expandir o auxílio aos profissionais de conservação e restauro de monumentos pétreos.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostras Minerais Utilizadas

Foram utilizadas amostras de quartzo, mica e feldspato, previamente caracterizadas química e mineralogicamente por fluorescência e difração de raios-X (FRX e DRX).

3.2 Caracterização dos Protetivos Utilizados

Três agentes protetivos, que serão chamados de protetivos A, B e C, todos solúveis e emulsionados em água, foram avaliados por meio de infravermelho em um espectrofotômetro *Perkin Elmer Spectrum 400* a partir de amostras líquidas dos protetivos dispostas em pastilhas de KBr de grau espectroscópico. Avaliou-se a região de $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ a $400\ \text{cm}^{-1}$.

3.3 Ensaios de Mobilidade Eletroforética

Os potenciais zeta dos minerais tratados e não tratados com os protetivos foram avaliados em um equipamento *Malvern Zeta-Sizer Nano ZS*, em fração inferior a $37\ \mu\text{m}$ e em concentração $100\ \text{mg.L}^{-1}$. Para todas as análises, foi utilizado $\text{KCl}\ 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1}$ como eletrólito indiferente e tempo de condicionamento de 5 minutos anterior às leituras. O pH foi ajustado ao longo das análises por meio de soluções diluídas de KOH e HCl, percorrendo a faixa entre 1-12.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Protetivos por Infravermelho

Os espectros referentes aos protetivos A, B e C são exibidos na Figura 1. Os protetivos A e B apresentaram picos característicos de resinas de poliésteres e ceras, enquanto o protetivo C apresentou picos referentes a estruturas de polisiloxanos. O protetivo A possui uma dupla de picos de deformação angular C-H característicos de ceras lipídicas e de vibrações angulares e axiais C-H característicos de longas cadeias carbônicas, além de vibrações axiais de grupos C-O-C de resinas acrílicas e de grupos C=O de ésteres (KNUUTINEN e NORRMAN, 2000). A cera (A1) age como protetor hidrofóbico ao lado da resina acrílica (A2). O protetivo B apresentou picos de vibrações axiais características do grupo carboxi-acrilato e dos mesmos grupos C-O-C de resinas acrílicas de A, além de vibrações atribuídas a anéis aromáticos de moléculas de estireno (DUAN *et al*, 2008). Por fim, o protetivo C indicou a presença de grupos Si-CH₃ e (CH₃)₂Si e cadeias de Si-O-Si, não apresentando grupos (CH₃)₃Si ou CH₃SiO₃ (LAUNER, 1987). De posse destes resultados, foi possível estruturar moléculas hipotéticas para cada protetivo estudado, representadas na Figura 1, onde R₁ são cadeias carbônicas longas, R₂ cadeias carbônicas e R₃ grupos CH₃.

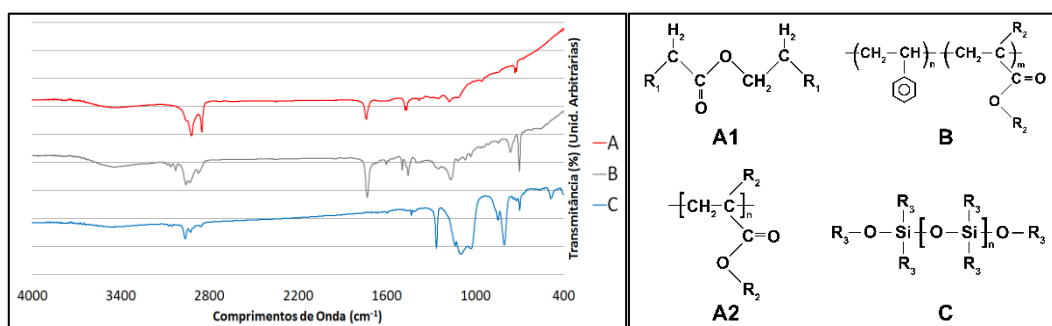


Figura 1: Espectros de infravermelho dos protetivos A, B e C (esquerda) e estruturas moleculares hipotéticas para os três protetivos (direita).

4.2 Estudo Eletroforético

Os potenciais zeta do quartzo, muscovita e microclínio estão exibidos nas Figuras 2 e 3. Todos os minerais apresentaram pontos isoelétricos (i.e.p.) de acordo com valores encontrados na literatura (FUERSTENAU *et al*, 2007; IBRAHIM *et al*, 2011 e BRANT *et al*, 2005) e superfícies carregadas negativamente por praticamente toda a faixa de pH analisada, demonstrando o caráter hidrofílico natural dos mesmos, comportamento este devido à presença de silicatos em suas estruturas. Nenhum protetivo alterou os i.e.p's ou apresentaram capacidade de inversão de cargas elétricas superficiais.

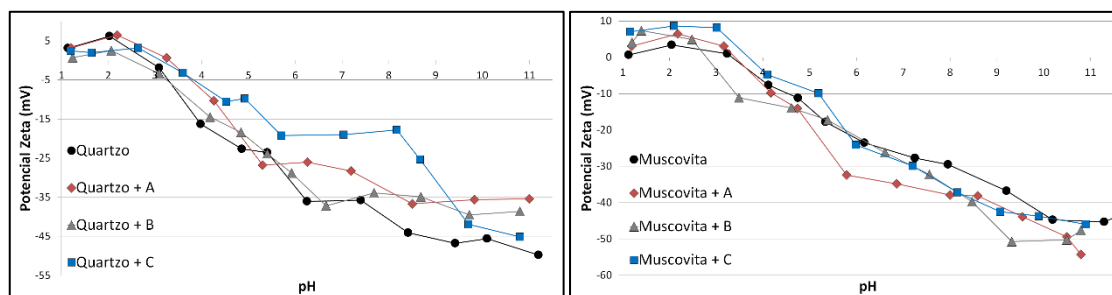


Figura 2: Potenciais Zeta do quartzo (esquerda) e muscovita (direita) em função do pH.

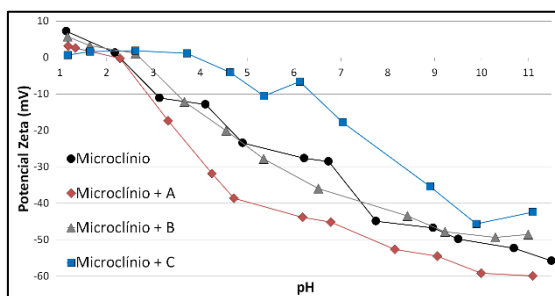
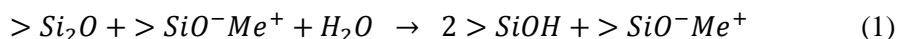


Figura 3: Potenciais Zeta do microclínio em função do pH.

Ligações Si-O superficiais, presentes em estruturas silicáticas, podem ser quebradas via ataque nucleofílico da água ou íons hidroxila (OH^-), dando origem a grupos siloxano ($>\text{Si}_2\text{O}$), que são novamente atacados pela água, catalisada pela presença de grupos silanol carregados negativamente na vizinhança ($>\text{SiO}^-$), como exibido na Equação (1) (BICKMORE *et al*, 2006). Estes grupos podem acumular cargas ao se unirem a íons hidrônio (H^+) ou OH^- , a depender do pH. Portanto, em meio alcalino, há um maior número de grupos $>\text{SiO}^-$ e, assim, há uma relação diretamente proporcional entre eles e a carga superficial do mineral, corroborando os resultados de potenciais zeta aqui obtidos.



O quartzo (SiO_2) apresentou uma menor eletronegatividade após tratamento com o protetivo C, sugerindo que a adição de uma camada do protetivo C na superfície neutraliza a atuação de grupos $>\text{SiO}^-$, impedindo assim o acúmulo de cargas negativas.

A propriedade hidrofílica do plano basal da muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) independe da variação de pH (XU, 2013), confirmando sua eletronegatividade. Seu aumento em meio alcalino pode estar relacionado a ligações Al-O-Si da estrutura lamelar, que podem ser atacadas por íons OH^- quando catalisados por grupos Al-OH protonados, formando complexos superficiais contendo grupos AlO^- . Isto promove a abertura da estrutura, acelerando o ataque nucleofílico de novos íons OH^- nas ligações Si-O remanescentes, como descrito anteriormente (HUERTAS *et al*, 1999). O protetivo C foi o único a garantir a redução nas cargas negativas do mineral, entre pH 1 e 5.

A superfície do microclínio (KAlSi_3O_8) apresenta grupos Si-O e $>\text{Si}_2\text{O}$, assim como no quartzo, além ligações Al-O que atuam de forma semelhante. O protetivo C elevou as cargas por toda a faixa de pH, principalmente entre os pH 3 e 8.

A união de chuvas com a deposição de poluentes ácidos, como dióxidos de enxofre e nitrogênio na superfície rochosa, reduz o pH e eleva a umidade, potencializando a produção de ácidos por microrganismos e sua consequente propagação (SIEGSMUND, 2002). Desse modo, as alterabilidades em monumentos pétreos próximos a centros urbanos mais comuns ocorrem na faixa ácida de pH, em torno de 3 e 6. Neste intervalo, o protetivo A elevou o potencial zeta do quartzo, enquanto o protetivo B não apresentou mudanças significativas em nenhum mineral, possivelmente devido ao impedimento estérico proveniente da presença de estruturas aromáticas de estirenos. O protetivo C, no entanto, elevou parcialmente os potenciais de todos os minerais, sugerindo que ele seja capaz de inibir etapas geradoras de cargas negativas ou neutralizá-las. Sua composição de siloxanos e grupos metila favorecem a adsorção física

à superfície por ligações eletrostáticas do tipo ligação de hidrogênio além de garantir a hidrofobicidade desejada pela natureza destes sítios (MONTE e PERES, 2010).

5 CONCLUSÕES

O protetivo C garantiu uma melhor proteção para todos os minerais, uma vez que foi o único a alterar parcialmente o caráter hidrofílico após aplicado. Isto demonstra que, mediante análises prévias, é possível conduzir o profissional de Conservação e Restauro a utilizar um produto mais adequado à rocha constituinte do bem pétreo alvo de conservação, consolidação, proteção e/ou restauro, a depender de sua integridade inicial.

6 AGRADECIMENTOS

Ao CETEM e colaboradores da CATE pela infraestrutura e CNPq pelo apoio financeiro.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BICKMORE, B. R. *et al.* The effect of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ on the dissolution of quartz. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 70, p. 290-305, 2006.

BRANT, J. A. *et al.* Examining the electrochemical properties of a nanofiltration membrane with atomic force microscopy. **J Membrane Sci**, v. 276, p. 286-294, 2006.

DUAN, G. *et al.* Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly(methyl methacrylate) template. **Nanoscale Res Lett**, v.3, p.118-122, 2008.

FERRI, L. *et al.* Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. **J Cult Herit**, v. 12, p.356-363, 2011.

FUERSTENAU, M. C. *et al.* **Froth flotation – A century of innovation**. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. 2007, 902 p.

HUERTAS, F. J. *et al.* Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 63, p. 3261-3275, 1999.

IBRAHIM, I. *et al.* A study on the interaction of feldspar and quartz with mixed anionic/cationic collector. **Journal of Fundamental Sciences**, v. 7, p. 101-107, 2011.

KNUUTINEN, U., NORRMAN, A. Wax analysis in conservation objects by solubility studies, FTIR and DSC. **Proceedings of the 15th World Conference on Nondestructive Testing**, Roma, Itália, 2000.

LAUNER, P. J. **Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations**. Petrarch Systems, 1987, 4 p.

MONTE, M. B. M., PERES, A. E. C. **Química de superfície na flotação**. In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios, 5^a Ed. Rio de Janeiro, Brasil. CETEM/MCT, p. 399-461, 2010.

ÖZTÜRK, I. **Alkoxysilanes consolidation of stone and earthen building materials**. 1992. 214 p. Tese (Mestrado) – Programa de Graduação em Preservação Histórica, Universidade da Pensilvânia, Pensilvânia (Estados Unidos).

SIEGESMUND, S. *et al.* Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies and case studies. **Geol Soc SP**, v.205, p.1-7, 2002.

XU, L. *et al.* Flotation and adsorption of mixed cationic/anionic collectors on muscovite mica. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 41-45, 2013.