

AValiação Físico-Química da Interação entre Minerais e Produtos Utilizados no RestauRO de Bens Pétreos

Daniel Silva Barbutti

Aluno de Graduação em Química Industrial, 7º período, UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2013 a julho de 2015,

dbarbutti@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

Abstract

Stone monuments and buildings located outdoors are exposed to natural weathering processes that change its physicochemical properties. The choice of an appropriate protective that does not affect its characteristics is essential to retard the stone decay. In this study, the interactions between three commercial protectives and the main minerals that compose the dimension stones were investigated. The interactions between samples and protectives were evaluated by static contact angle, interfacial tension and spectrophotometry measurements, while the protectives were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis. The spectrophotometry results report that rock matrices with higher concentrations of micas and/or calcite tend to improve interactions with the analyzed protectives. Protectives with lower interfacial tension tend to have higher wettability and reduced surface contact angle, promoting better interactions with the mineral substrates. The most suitable protective presented the smaller contact angles with the minerals calcite - 53°, and mica (110) - 45°, against 92° and 90° obtained by water, respectively, before the curing step, suggesting that the aqueous emulsion have better interactions with the surfaces, aiding in the scattering during formation of the hydrophobic coating. The characterization by infrared showed that protectives create organic polymeric films on the surface to be treated, aiding in the preservation of the national cultural heritage.

Keywords: Dimension Stones, contact Angle, hydrophobicity

Resumo

Monumentos e construções pétreas localizados em áreas abertas sofrem intemperismos que alteram suas propriedades físico-químicas. A seleção de um agente de proteção adequado, que não altere as características da rocha, é fundamental para a preservação destes bens. Neste estudo, as interações entre três protetivos comerciais e os principais minerais que compõem as principais rochas ornamentais foram investigadas. As interações entre os protetivos e amostras foram avaliadas por meio de análises de ângulo de contato estático, tensão superficial e espectrofotometria, enquanto os protetivos foram caracterizados a partir de análises de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos por espectrofotometria demonstraram que matrizes rochosas ricas em micas e calcita tendem a possuir uma maior interação com os protetivos. Protetivos com tensões superficiais menores tendem a possuir maior molhabilidade e menores ângulos de contato com a superfície de amostras minerais, facilitando sua interação com estes substratos. O protetivo mais adequado apresentou os menores ângulos de contato com os minerais calcita (54°) e mica na face hidrofóbica (45°), contra 94° e 89° obtidos pela água, respectivamente, antes da etapa de cura do mesmo, sugerindo que a emulsão aquosa interage melhor com as superfícies numa primeira análise, auxiliando no espalhamento durante a formação da camada hidrofóbica. A caracterização por infravermelho demonstrou que os protetivos adicionam filmes poliméricos à superfície a ser tratada, auxiliando na preservação do patrimônio cultural nacional.

Palavras chave: Rochas Ornamentais, ângulo de Contato, hidrofobicidade.

1. INTRODUÇÃO

Os intemperismos físico, químico, mecânico e biológico são prejudiciais aos monumentos pétreos encontrados em lugares abertos, alterando suas propriedades estruturais (ÖZTÜRK, 1992). O conhecimento aprofundado dos mecanismos que regem estas alterações é de fundamental importância para que sejam desenvolvidos métodos otimizados de proteção e consolidação das rochas ornamentais que os compõem. A proteção de monumentos rochosos é geralmente realizada a partir da aplicação de protetivos poliméricos em suas superfícies, adicionando-se assim uma camada hidrofóbica que tende a reduzir a tensão superficial do substrato rochoso (FERRI *et al.*, 2011). Consolidantes também podem ser utilizados, buscando minimizar a desagregação das mesmas. A seleção, tanto do protetivo quanto do consolidante adequado, é decisiva para garantir a integridade da composição do monumento e preservar sua coloração original e demais características, que algumas vezes podem ser alteradas de forma irreversível.

2. OBJETIVOS

Verificara interação dos principais minerais que compõem as principais rochas ornamentais com diferentes agentes de proteção comerciais, buscando auxiliar as atividades de restauro na seleção do protetivo mais adequado para cada tipo de rocha a ser tratada.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostras Mineraias Utilizadas

Foram utilizadas amostras de quartzo, feldspato, mica, calcita e talco em granulometria abaixo de 0,300mm, fornecidos pelo CETEM e previamente caracterizados por meio de fluorescência e difração de raios-X (FRX e DRX).

3.2 Protetivos Utilizados

Três agentes de proteção foram analisados, que serão chamados protetivos A, B e C, todos solúveis em água e avaliados por meio de infravermelho em um espectrofotômetro *Nicolet 6700* – FTIR, utilizando-se 1 mg de amostra e 99 mg de KBr de grau espectroscópico. Avaliou-se a região de $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ a $400\ \text{cm}^{-1}$.

3.3 Interação entre Minerais e Protetivos

3.3.1 Adsorção dos Protetivos pelos Minerais por Espectrofotometria

Os minerais foram avaliados quanto à sua interação com os protetivos por meio de um equipamento de espectrofotometria da marca *LaMotte*. Foram preparadas soluções diluídas em água Milli-Q, nas concentrações 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0%. O protetivo A foi analisado no comprimento de onda 775 nm, enquanto os protetivos B e C foram analisados, respectivamente, nos comprimentos 950 nm e 480 nm.

3.3.2 Análise dos Minerais por Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi analisado por meio de um goniômetro *Dataphysics*, modelo OCA15EC, utilizando o método da gota séssil (*Sessile Drop*). Foram utilizados os três protetivos e preparadas soluções de água Milli-Q variando o pH entre 3 e 11. Três gotas de 1 μL de cada solução foram depositadas sobre superfícies polidas de amostras dos minerais moldadas em resina epoxídica e seus ângulos de contato foram coletados.

3.3.3 Análise da Tensão Superficial dos Protetivos

A tensão superficial foi analisada por meio de um goniômetro *Dataphysics*, modelo OCA15EC, empregando-se o método da gota pendente (*Pendant Drop*) em ar. Foram analisadas as tensões superficiais das amostras de diferentes pH e protetivos, utilizadas para o ângulo de contato.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Adsorção dos Protetivos pelos Minerais por Espectrofotometria

As figuras 2, 3 e 4 representam as interações entre os minerais e os protetivos A, B e C, respectivamente. O aumento da concentração promoveu uma maior adsorção na superfície de todos os minerais. No entanto, é possível observar que o protetivo B apresenta maior poder de adsorção, uma vez que em 2% de diluição já consegue atingir cerca de 90% de adsorção na superfície dos minerais. No que tange ao protetivo A, observa-se que na mesma diluição de 2%, chega-se a cerca de 70% de adsorção para os minerais, porém com maior destaque para a mica onde a adsorção chega a valores em torno de 80%. Por fim, o protetivo C apresenta o pior desempenho, chegando-se a no máximo 60% quando está diluído à 2%. O melhor desempenho da mica na adsorção pode ser explicado pelo fato dela ser um filossilicato, com uma estrutura lamelar, facilitando a interação com os protetivos por meio das interações entre silício, alumínio e ferro. Sua estrutura deixa os hidrogênios dispostos nas extremidades, enquanto os oxigênios ficam no interior das lamelas, interagindo entre si por interações eletrostáticas. A calcita, aparentemente apresenta uma boa interação com os protetivos, pois os pares de elétrons livres dos oxigênios dos carbonatos favorecem a interação com os protetivos. Estudos de Barbutti e Ribeiro (2014) já apontavam que os minerais, mica e calcita, apresentavam melhores desempenhos de adsorção com alguns protetivos. No entanto, necessita-se de uma avaliação por meio de ângulo de contato para verificação desse processo de interação mineral/protetivos.

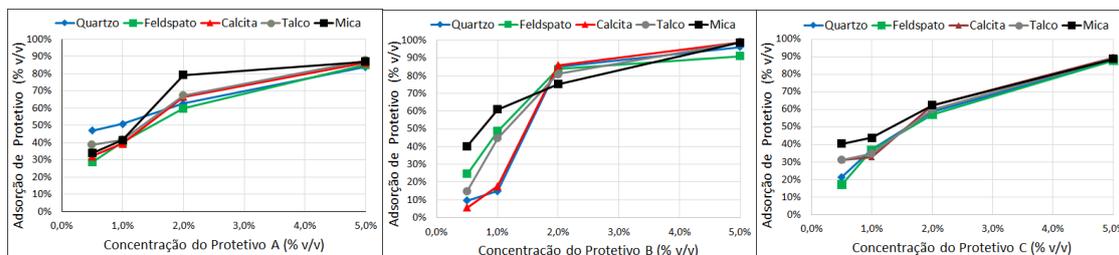


Figura 2: Adsorção do protetivo A x Concentração. **Figura 3:** Adsorção do protetivo B x Concentração. **Figura 4:** Adsorção do protetivo C x Concentração.

4.2 Avaliação da Interação por Ângulo de Contato

A figura 5 apresenta os valores médios de ângulo de contato de cada solução nos minerais amostrados. Segundo estudos de Lima e Luz (2007), Monte e Peres (2004) e Anderson (1986), uma superfície é considerada mais polar e hidrofílica se seu ângulo de contato com a água apresentar valores inferiores a 90° , como quartzo e feldspato, e hidrofóbica e menos polar se apresentar valores próximos ou superiores a 90° , como calcita e talco. A variação de pH não promoveu alterações efetivas nos ângulos de contato da água. Nela, calcita e mica apresentaram os maiores ângulos de contato e um maior caráter hidrofóbico, com cerca de 92° e 90° . O valor hidrofóbico encontrado para a mica está associado ao plano (110), uma vez que o plano (100) é hidrofílico e apresentou ângulos próximos a zero, impossibilitando uma análise coerente. O plano (110), no entanto, garante a representatividade da amostra, visto que é possível analisar todas as lamelas simultaneamente. O talco está dentro do intervalo esperado de ângulo de contato, entre 60° e 90° (FUERSTEAU et al, 2007). Após a adição de uma gota dos protetivos, foram observadas reduções nos ângulos de contato, com o protetivo B apresentando os menores ângulos, seguido do protetivo A. Os minerais calcita e mica apresentaram ângulos de contato hidrofóbicos, e o protetivo B foi o responsável pela maior redução destes ângulos, de cerca de 92° e 90° para 53° e 45° , respectivamente. Inicialmente, estes resultados sugerem que os protetivos aumentam a hidrofilicidade das superfícies. No entanto, uma vez que os agentes de proteção são emulsões aquosas, os valores estão dentro do esperado. Espera-se que, após a etapa de cura, para polimerização das resinas e evaporação da água na emulsão, os ângulos de contato passem para valores hidrofóbicos. Estes dados, portanto, corroboram os resultados de espectrofotometria, onde se pode verificar que o protetivo B tende a interagir melhor com as amostras minerais em solução aquosa, principalmente com as duas citadas.

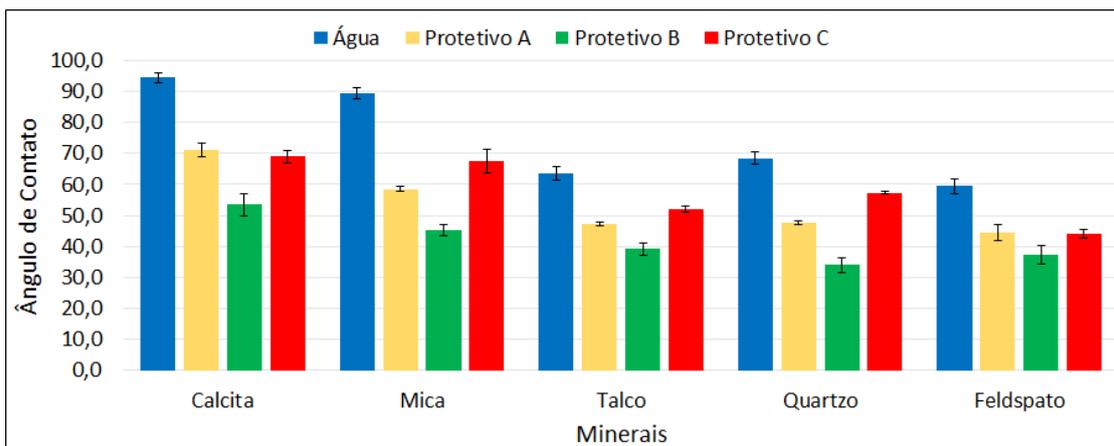


Figura 5: Ângulos de contato dos minerais com água e protetivos A, B e C, respectivamente.

4.3 Avaliação da Interação por Tensão Superficial

A tensão superficial apresentada pela água foi de cerca de 74 mN.m^{-1} , enquanto os agentes de proteção A, B e C apresentaram, respectivamente, $41,2 \text{ mN.m}^{-1}$, $34,4 \text{ mN.m}^{-1}$ e $42,9 \text{ mN.m}^{-1}$, corroborando novamente com os resultados encontrados para ângulos de contato. O protetivo B apresentou a menor tensão superficial, o que explica seus ângulos de contato notavelmente menores na superfície dos minerais enquanto emulsão aquosa. O protetivo A exibiu uma tensão superficial ligeiramente inferior à do protetivo C, ainda de acordo com os resultados vistos anteriormente. Protetivos com menores tensões superficiais tendem a promover melhores interações com as superfícies minerais, devido a um maior espalhamento que eleva a probabilidade de interação entre o composto químico ativo e a superfície a ser preservada.

4.4 Caracterização dos Protetivos por Infravermelho

Os resultados de infravermelho permitiram idealizar moléculas representativas dos protetivos A, B e C, exibidas na Figura 5. A molécula do protetivo A apresenta uma extensa cadeia carbônica que eleva a hidrofobicidade do material tratado e um grupamento éster, onde os oxigênios, com pares de elétrons livres, conseguem realizar ligações intermoleculares com os minerais. O protetivo B apresenta um poliéster, onde os oxigênios, que estão pouco impedidos, podem interagir com as estruturas minerais de forma similar ao protetivo A, enquanto a extremidade oposta garante a hidrofobicidade da superfície protegida. Por fim, o protetivo C pode ser representado por um polímero de alcoxissilanos, onde embora haja um oxigênio podendo interagir com seus pares de elétrons livres, há impedimento estérico proveniente dos oxigênios próximos a ele e pela cadeia polimérica como um todo. Durante as etapas de polimerização do protetivo C, a formação de ligações Si-O-Si adicionará uma camada similar à sílica na superfície rochosa a ser tratada, introduzindo uma camada artificial mineral de proteção, o que, em alguns casos, pode ocasionar em resultados menos expressivos.

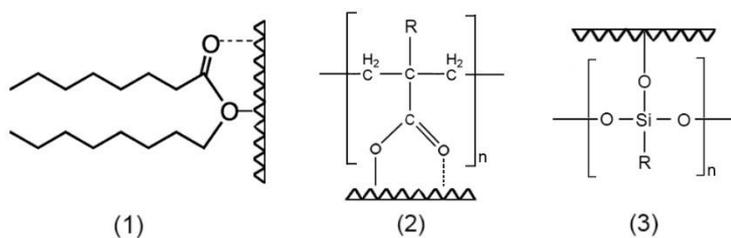


Figura 5: Representação hipotética dos protetivos A (1), B (2) e C (3) e suas respectivas interações com uma superfície rochosa.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados, é possível concluir que rochas ricas em micas e calcita tendem a apresentar melhores resultados para protetivos comerciais. Os três protetivos adicionam camadas orgânicas à superfície, alterando sua hidrofobicidade. Os maiores níveis de interação foram obtidos por meio do protetivo de menor tensão superficial, que também garantiu os menores ângulos de contato com a superfície, auxiliando no seu espalhamento e consequente interação com a superfície a ser tratada antes do processo de criação do filme polimérico. No trabalho em questão, o protetivo B tende a ser o mais indicado. Assim, mediante análise prévia, é possível selecionar o agente de proteção mais adequado para aplicação e preservação do monumento pétreo, evitando o uso de produtos que possam, por ventura, afetar suas propriedades até de modo irreversível.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, a todos os colaboradores da CATE, ao Grupo de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) do PEQ/COPPE e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, W. **Wettability Literature Survey - Part 2: Wettability Measurement**. Conoco Inc., 1986. 17p.

BARBUTTI, D. S. e RIBEIRO, R. C. C. **Estudo da interação de protetivos e minerais no restauro de monumentos pétreos**. XXII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Brasil, 2014. 4p.

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

FUERSTENAU, M., JAMESON, G., YOON, R. **Froth Flotation - A Century of Innovation**. Society of Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2007. 891p.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M.. Medida de ângulo de contato. **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. p. 491-503.

MONTE, M. B. M e PERES, A. E. C., **Química de Superfície na Flotação**. Capítulo 9, CT 2004-187-00, Comunicação Técnica elaborada para a 4ª Edição do Livro de Tratamento de Minérios Pág.339a 340, 2004.

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).