

ESTUDO DA INTERAÇÃO DE PROTETIVOS E MINERAIS NO RESTAURO DE MONUMENTOS PÉTREOS

Daniel Silva Barbutti

Aluno de Graduação de Química Industrial, UFRJ.
Período PIBIC/CETEM: Setembro de 2013 a Julho de 2014,
dbarbutti@cetem.gov.br

Rosana Elisa Coppedê da Silva e
Orientadora, Engenheira Geóloga, D.Sc.
rcoppede@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro
Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Monumentos históricos pétreos localizados em ambientes externos são expostos a efeitos de intemperismos mecânico, físico, químico e biológico (ÖZTÜRK, 1992), que afetam suas composições internas e superfícies. Com a poluição crescente nos principais centros urbanos, é de grande importância entender os mecanismos atrelados a estes ataques e desenvolver métodos otimizados de proteção e consolidação das rochas ornamentais utilizadas nestes bens. A proteção dos monumentos rochosos é geralmente realizada a partir da aplicação de filmes poliméricos, que buscam reduzir a tensão superficial do substrato rochoso (FERRI *et al.*, 2011) e ocupar o máximo de interstícios possíveis em seu interior. Assim, é possível adicionar uma camada hidrofóbica à superfície e fortalecer o interior, impedindo a interação com agentes destrutivos. No entanto, a seleção do protetor adequado é decisiva para garantir a integridade da composição interna e preservar a coloração original, que algumas vezes são modificados de forma irreversível.

2. OBJETIVOS

Verificar a interação dos minerais quartzo, feldspato, mica e calcita, presentes nas rochas mais comumente utilizadas em revestimentos e monumentos, com protetivos comerciais, a fim de direcionar as atividades de restauro com o protetivo mais adequado para cada tipo de rocha.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostras Utilizadas

Foram utilizados dois tipos de protetivos comerciais, que serão chamados protetivo A e B. Os minerais utilizados foram quartzo, mica, feldspato e calcita. Para uma observação da interação com matrizes rochosas complexas, foram selecionadas as seguintes rochas, comercialmente chamadas de Granito Preto, Granito *Venetian Gold*, Granito Ás de Paus e Pedra Cariri.

3.2 Caracterização das Amostras

3.2.1 Análise Química e Mineralógica

As amostras foram caracterizadas a partir de Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX) pela Coordenação de Análises Mineraias (COAM) do CETEM.

3.2.2 Índices Físicos

Os ensaios foram realizados de acordo com as normas ABNT/NBR 12.766:1992, a fim de se determinar as massas específicas das amostras, bem como porosidade e absorção de água das mesmas, antes e após aplicação dos protetivos.

3.3 Caracterização dos protetivos

Os protetivos foram avaliados por meio de infravermelho em um espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB100 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 cm^{-1} .

3.4 Interação Mineral / Protetivo

3.4.1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta

As rochas e minerais foram avaliados quanto à sua interação com os protetivos por meio de um equipamento de espectrofotometria da marca *LaMotte*. Foram preparadas soluções diluídas do protetivo A, utilizando água Milli-Q como solvente, nas concentrações 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0%. Em tubos Falcon, foram adicionados 10 mL de cada solução e 0,5g de mineral. Os tubos foram agitados durante aproximadamente 6 h, posteriormente centrifugados por 30 min. e o sobrenadante foi analisado em UV a 775 nm. O procedimento supracitado foi repetido com o protetivo B, alterando o solvente para hexano P.A e as concentrações para 10%, 40%, 70% e 100%. O comprimento de onda utilizado foi de 400nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Química

A Figura 1 apresenta os resultados das análises químicas das amostras de rochas. É possível verificar os maiores teores de sílica na rocha *Venetian Gold*, cerca de 75%, possivelmente associado aos minerais quartzo e feldspato. Os granitos As de Paus e Preto apresentam quantidades menores de sílica e teores mais elevados de alumina, indicando um maior teor de feldspatos nessas rochas. No entanto, observa-se um teor de ferro mais elevado no granito preto, possivelmente associado à mica. No que tange ao calcário Cariri, verifica-se que mais de 50% do material é constituído de CaO.

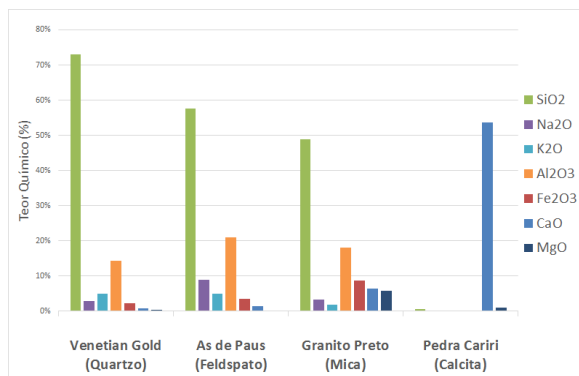


Figura 1: Análise Química (FRX) das amostras de rochas.

4.2 Análise Mineralógica

Os resultados da análise mineralógica corroboram as análises químicas, onde se pode verificar que a amostra *Venetian Gold* apresentou o maior teor de quartzo (cerca de 40%) e cerca de 50% de feldspatos. Os granitos *As de Paus* e *Granito Preto* apresentam baixos teores de quartzo, cerca de 1% e 10%, respectivamente, porém os maiores teores de feldspatos, cerca de 65% e 50%, respectivamente. Já a *Pedra Cariri* apresenta cerca de 98% de calcita.

4.3 Determinação dos Índices Físicos

As amostras de granito apresentaram valores de absorção em torno de 0,5%, na sua forma natural e após a aplicação dos protetivos a absorção de água tornou-se zero quando aplicado o protetivo A e cerca de 0,2% quando utilizado o protetivo B. Já a *Pedra Cariri*, apresenta absorção em torno de 3% e teve uma redução para cerca de 2% quando aplicado o protetivo A e nenhuma alteração quando aplicado o protetivo B. O mesmo comportamento se procedeu com a porosidade das rochas, observando-se reduções mais significativas para o protetivo A do que o B. Os granitos tiveram sua porosidade reduzida de 1% para cerca de 0,2% com o protetivo A e pouca alteração com o protetivo B. Já o calcário teve a porosidade reduzida de 6,5% para 5% com o protetivo A e pouca variação com o protetivo B.

4.4 Avaliação da Interação Mineral x Protetivo por UV

As figuras 2 e 3 representam as interações entre os minerais e os protetivos A e B, respectivamente. Observa-se que o aumento da concentração de protetivo propicia a adsorção na superfície de todos os minerais. No entanto, o protetivo A mostrou-se mais eficaz, visto que em concentrações menores já atingiu quase 100% de adsorção e o protetivo B não ultrapassou 80%, mesmo nas maiores concentrações. Tais resultados legitimam os resultados de índices físicos. Além disso, verifica-se que a mica e a calcita foram os minerais com melhor interação com os protetivos. Tal fato pode estar associado à estrutura lamelar de filossilicatos como as micas, além da substituição de silícios por alumínio na estrutura cristalina das mesmas, gerando um excesso de cargas negativas, que é compensada pela presença de íons ferro. Além disso, o alumínio é altamente polarizante, realizando predominantemente ligações eletrostáticas e fortalecendo interações, principalmente, com oxigênio das resinas, com maior intensidade e estericamente favorecido com o protetivo A. Já a melhor adsorção na superfície da calcita se dá pelo fato do íon carbonato, principal constituinte da calcita, possuir pares de elétrons livres nos oxigênios que podem promover ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio com o protetivo.

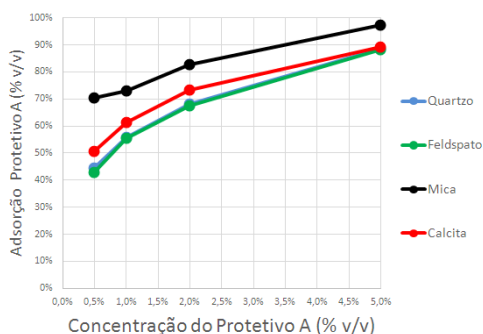


Figura 2: Adsorção do protetivo A.

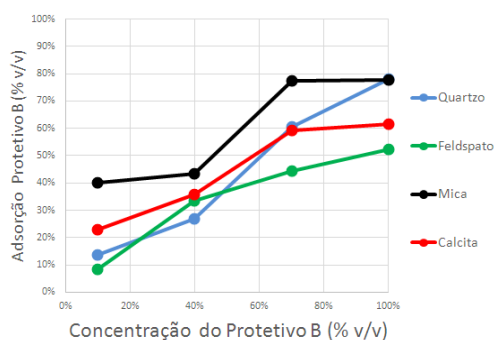


Figura 3: Adsorção do protetivo B.

4.5 Caracterização dos Protetivos

Baseado nos resultados de infravermelho, pôde-se estruturar as moléculas representativas dos protetivos A (Figura 4) e B (Figura 5). A molécula do protetivo A, ilustrada na Figura 4, apresenta uma extensa cadeia carbônica, responsável em aumentar a hidrofobicidade das rochas, e em sua extremidade um grupamento éster, onde os oxigênios, com pares de elétrons livres conseguem realizar ligações intermoleculares com os minerais com mais facilidade e maior aderência que o protetivo B. O protetivo B apresenta uma extensa cadeia de silanos, onde os oxigênios encontram-se no meio da cadeia, sendo mais difícil a interação com a superfície das rochas devido a impedimentos estéricos.

Na Figura 6, esquematizou-se a superfície da rocha no centro e se pode verificar a maior interação do protetivo A do que do protetivo B, devido aos fatos anteriormente relatados.



Figura 4: Protetivo A.

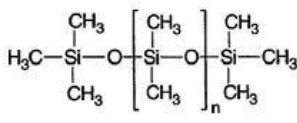


Figura 5: Protetivo B.

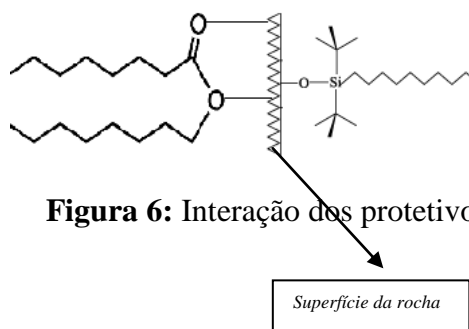


Figura 6: Interação dos protetivos com a rocha.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados, é possível concluir que as rochas ricas em micas e calcita tendem a apresentar resultados superiores após o tratamento com protetivos. Além disso, verificou-se que protetivos comerciais agem de forma diferente na superfície das rochas, devido à impedimentos estéricos e composição diferenciada dos protetivos, que apresentam sítios ativos que podem se ligar com maior facilidade à superfície mineral. Deste modo, mediante análise prévia, é possível aplicar um protetivo mais adequado para a preservação de determinado revestimento ou monumento, evitando o uso de produtos que possam afetar negativamente o mesmo.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, aos colaboradores da CATE, especialmente aos integrantes do Laboratório de Rochas Ornamentais e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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