

Avaliação da interação físico-química entre rochas ornamentais e agentes de proteção utilizados em restauro (esteatito)

Evaluation of the physic-chemical interaction between dimension stones and agents for protection and restoration (steatite)

Daniele Pereira da Silva Dalto

Bolsista Capacitação Institucional, Eng. Química, M. Sc., UFRJ

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo (300 palavras)

Os monumentos contam a história de um povo ou civilização, e, com isso, torna-se muito importante sua preservação. A maioria dos monumentos são constituídos por rochas e estão dispostos ao tempo, acumulando assim a ação do clima e poluentes antropogênicos. Para mitigar essa ação que gera alterabilidade na rocha, normalmente é adicionada uma película de protetivos para cobrir a superfície da rocha. Porém, no mercado atual há uma vasta gama de produtos que podem ser utilizados, nesse contexto, o presente trabalho apresenta a avaliação de quatro diferentes protetivos na superfície de um esteatito, utilizando a avaliação colorimétrica, parâmetros físicos como massa específica, porosidade e absorção de água, testes de molhabilidade e avaliação química por infravermelho. A caracterização química mostrou que o protetivo A é formado por uma mistura de resinas e ceras, protetivo B possivelmente poliestireno e resinas, protetivo C mistura de silano e siloxano e o protetivo D basicamente silano com álcool. As propriedades foram analisadas com dois intervalos diferentes de secagem: 24 e 48h. Dentre as amostras analisadas após a aplicação dos protetivos, não houveram grandes alterações nas propriedades físicas estudadas no presente trabalho, com exceção da determinação colorimétrica e do brilho. Para o tempo de secagem de 48h o protetivo C apresentou melhor resultado no teste de molhabilidade realizado. Na maioria dos testes os protetivos B e C foram que tiveram melhor desempenho, que são emulsões base água, porém quimicamente diferentes.

Palavras chave: esteatito, molhabilidade, proteção da superfície, caracterização, rocha

Abstract (not exceed 300 total words)

The monuments are a record of the history of a people or civilization, and thus, it becomes very important to preserve it. Most monuments are made of stones and are willing to time, thus weathering and anthropogenic pollutants. To mitigate this problem that generates stones alterability, is usually added a protective film to cover the stone surface. However, in the current market there is a wide range of products that can be used in this context, this paper presents the evaluation of four different protective surface of a steatite, using the colorimetric evaluation, physical parameters such as density, porosity and absorption water, wettability test and infrared spectroscopy. The chemical characterization reported that the protective A containing a mixture of resins and

wax, and B polystyrene and resins, C mixture of silane and siloxane and D silane with alcohol. The properties were analyzed with two different ranges of drying: 24 and 48h. Among the samples analyzed after the application of protective, there were no major changes in the physical properties studied in this work, except for the colorimetric determination and brightness. For the drying time of 48h the protective C showed better results in wettability test performed. In most studies, the protective B and C were the best performance, which are emulsions water based, but containing different compounds.

Key words: steatite, wettability, surface protection, characterization, stone

1. Introdução

Grande parte dos monumentos, que contam a história dos povos e civilizações, é constituída por rochas, sobre as quais atuam processos físicos e químicos, principalmente pela ação do clima. Decorrente da atuação desses processos, essas rochas sofrem alterações que as degradam, e são agrados pela intervenção humana por meio de poluentes dispersos na atmosfera (GROSSI e DEL LAMA, 2016). Com isso, torna-se necessária uma proteção química a rocha a fim de mitigar os efeitos da alterabilidade, normalmente essa camada que reveste a rocha pode ser feita com protetivos de diferentes composições, como, por exemplo, resinas acrílicas (STRIANI, 2016).

2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é avaliar a interação físico-química entre as rochas ornamentais e agentes de proteção comumente utilizados em restauro, usando o esteatito, como estudo de caso, pela avaliação de propriedades físicas e químicas após a utilização dos protetivos.

3. Material e Métodos

A rocha (SP01) foi caracterizada química e mineralogicamente por meio de espectroscopia de infravermelho, Raman e difração de raios-X. Enquanto os protetivos foram caracterizados apenas quimicamente por espectroscopia de infravermelho e Raman. Foi necessário cominuir a amostra manualmente para diâmetro inferior à 105 μm , por meio de um grau com pistilo, construído em ágata e uma peneira com a granulometria especificada anteriormente.

O equipamento utilizado na análise de espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi da marca *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum 400*, no Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE-CATE-CETEM). A técnica de difração de raios-X (DRX) foi realizada no equipamento *D4 Endeavor* da *Bruker*, feita no laboratório de Análises Químicas e Mineralógicas (COAM-CETEM). Para a análise de espectroscopia Raman foi utilizado o equipamento portátil *TruScan RM* da marca *Thermo Scientific*.

Foram avaliados quatro diferentes protetivos, sendo os três primeiros na forma de emulsão e o quarto utilizado puro, conforme recomendação do fabricante. As amostras de rochas foram cortadas em placas de 3,0 x 3,0 x

1cm ($\pm 0,2$ cm) e em cubos 3,5 cm ($\pm 0,5$ cm) para a avaliação das propriedades físicas e espectroscopia Raman. As amostras foram submersas em protetivos por 5 minutos e depois colocadas a temperatura ambiente (20-25°C) para secagem, garantindo assim uma película bem fina de proteção (uma única “demão”), com dois intervalos distintos de secagem: 24 e 48h, resultando nas amostras SP01-A a SP01-D.

A avaliação colorimétrica foi realizada utilizando um espectrofotômetro portátil da marca *BYK-Gardner* modelo *spectro-guide sphere gloss* para determinação dos valores nos eixos a, b e L. Os parâmetros físicos foram medidos com uma balança de precisão da marca *Marte* modelo AD2000 com prato especial e suporte adequado a medição hidrostática. A dureza foi medida pelo método dinâmico de rebote (*rebound*), com o equipamento *Equotip 550 Leeb* da marca *Proceq*, e é padronizado de acordo com o ASTM A956. O teste de molhabilidade pode ser visualizado a olho nu pelo ângulo (θ) formado entre a superfície sólida e o plano tangencial à superfície líquida em função do tempo, para isso, foram adicionadas 5 gotas de água destilada de 0,00140g ($\pm 0,00012$ g) na superfície dos cubos (amostras).

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização Química e Mineralógica da Rocha

A análise mineralógica detectou a presença de talco, um silicato hidratado de magnésio ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) (BARON *et al.*, 2016), na rocha (Figura 1a) e as análises de espectroscopia no infravermelho apresentaram bandas em 3678 cm^{-1} oriunda do grupo hidroxila (Wilkins e Ito, 1967 *apud* NKOUMBOU *et al.*, 2008), 1000 cm^{-1} do alongamento da ligação Si-O, 670 cm^{-1} do leve achatamento Mg-O₆ (VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2014) e 458 cm^{-1} da vibração Mg-O (HEXTER e DOWS, 1956 *apud* FARMER, 1958) conforme Figura 1b. Os picos identificados no deslocamento Raman, 364 , 677 e 905 cm^{-1} (Figura 1c) confirmam a presença de talco (RUFF, 2016). Sendo assim, a rocha analisada é composta na sua maioria por talco, indicando um esteatito.

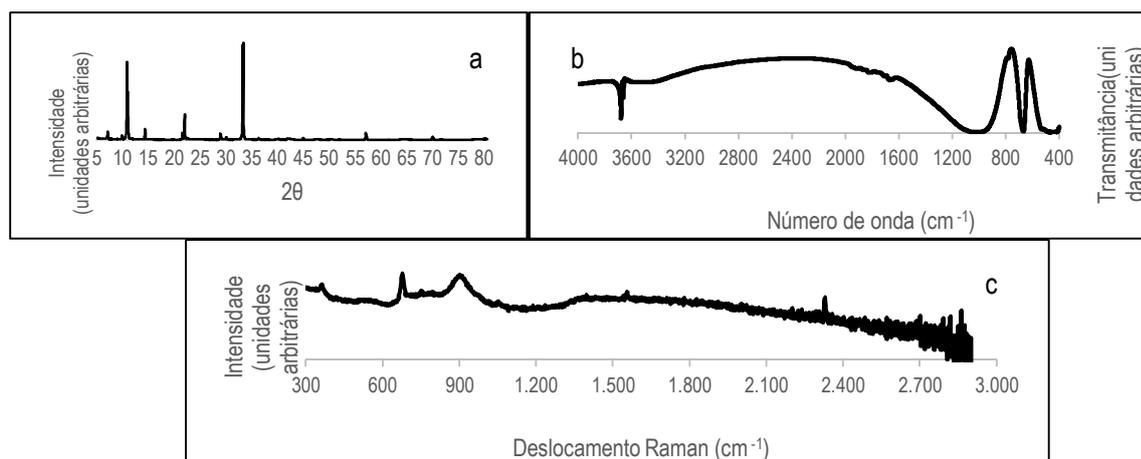


Figura 1: Caracterização da amostra SP01 por meio de DRX (a), FTIR (b) e Espectroscopia Raman (c)

4.2. Caracterização Química dos Protetivos

As análises de FTIR mostraram que os protetivos são de natureza diferente quanto sua composição (Figura 2a), protetivo A formado por uma mistura de resinas e ceras, protetivo B possivelmente poliestireno e resinas,

protetivo C mistura de silano e siloxano e o protetivo D basicamente silano com álcool. Na espectroscopia Raman o protetivo B (Figura 2b) apresentou picos de poliestireno, o protetivo C (GURURAJAN *et al.*, 2011).

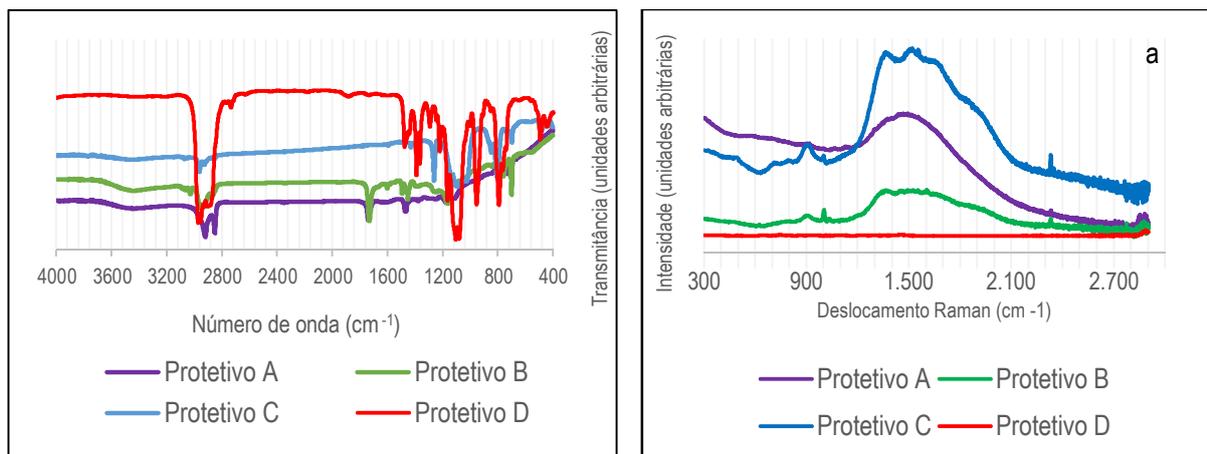


Figura 2: Espectros dos protetivos estudados: FTIR (a) e Raman (b).

4.3. Avaliação da Interação entre a Rocha e os Protetivos Avaliados

Foi formada uma película fina em cada corpo de prova após a adição do protetivo. Foi possível avaliar uma modificação significativa da coloração após a adição dos protetivos A e D após 24h de secagem, conforme Figura 3a. Porém, após 48h a amostra com protetivo D retornou a uma coloração bem próxima da original (Figura 3b), enquanto a amostra com o protetivo A continuou apresentando coloração bem diferente da original, adquirindo coloração marrom clara.

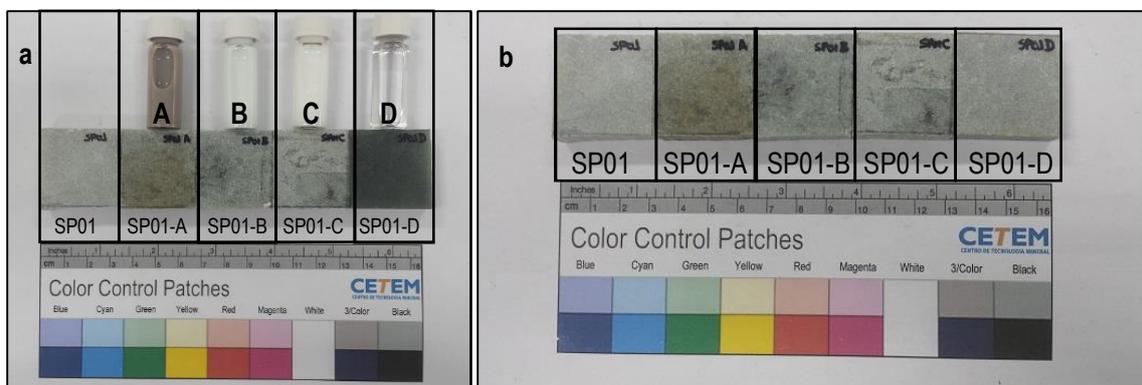


Figura 3: Amostras após 24h (a) e amostras após 48h (b) da aplicação dos protetivos estudados

4.3.1. Avaliação das Propriedades Físicas

4.3.1.1. Avaliação Colorimétrica

Todos os protetivos alteraram levemente a coloração das amostras, e o protetivo A resultou numa alteração bem maior de coloração quando comparado com os demais. Com relação ao brilho, o maior aumento foi constatado na amostra B. Após 48h de secagem o protetivo D foi o que menos alterou cor e brilho das amostras analisadas corroborando com o aspecto visual das amostras analisadas (Tabela 1).

Tabela 1: Determinação colorimétrica e de brilho das amostras após adição de protetivo

Amostra	Tempo após a aplicação	L*	a*	b*	G brilho
		branco (100) ao preto (0)	verde (-a) ao vermelho (+a)	azul (-b) ao amarelo (+b)	
SP-01	X	71,45	-1,63	1,73	3,2
SP-01A	24h	56,60	-0,57	8,51	10,6
	48h	56,88	-0,32	10,63	7,5
SP-01B	24h	65,68	-2,93	1,95	9,0
	48h	65,20	-2,99	2,79	9,4
SP-01C	24h	63,66	-2,06	1,67	1,6
	48h	65,31	-2,03	2,39	2,6
SP-01D	24h	44,05	-2,54	1,59	2,4
	48h	68,43	-1,59	1,48	3,6

4.3.1.2. Índices Físicos, Porosidade e Absorção de Água

Os índices físicos, absorção de água e porosidade foram feitas nas placas após 48h de secagem. Os índices físicos (massas específicas) não se alteraram com a aplicação dos protetivos. A adição do protetivo A gerou um significativo aumento na porosidade e absorção de água, enquanto o protetivo D resultou numa redução na porosidade e na absorção de água (Tabela 2).

Tabela 2: Algumas propriedades das amostras antes e após a aplicação dos protetivos estudados

Amostra	Massa específica aparente seca (kg.m ⁻³)	Massa específica aparente saturada(kg.m ⁻³)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de Água Aparente (%)
SP01	2,81	2,82	0,22%	0,08%
SP01-A	2,84	2,84	0,60%	0,21%
SP01-B	2,81	2,81	0,22%	0,08%
SP01-C	2,82	2,82	0,37%	0,13%
SP01-D	2,81	2,81	0,14%	0,05%

4.3.1.3. Avaliação de Dureza

A aplicação dos protetivos não alteraram significativamente a dureza das amostras analisadas (Figura 4).

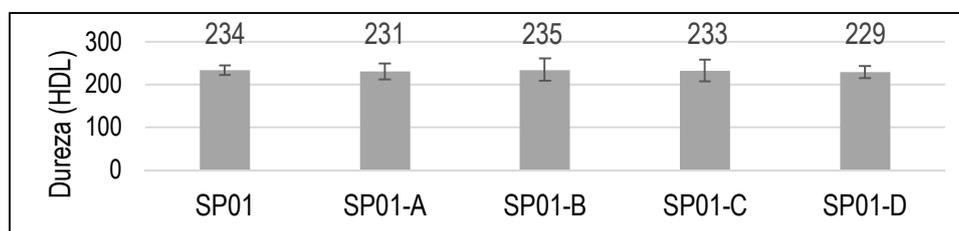


Figura 4: Avaliação da dureza antes e após a adição dos protetivos

4.3.2. Teste de Molhabilidade

O teste foi finalizado após 3 horas (Figura 5) e as amostras com protetivos B e C apresentaram melhora quanto à molhabilidade, quando comparadas com a amostra sem protetivo (X). Na Figura 6 é possível observar o ângulo entre a superfície da amostra e a gota de água, mostrando que o protetivo C é o mais efetivo.



Figura 5: Teste de molhabilidade após os tempos
(a) 5 minutos (b) 30 minutos (c) 90 minutos (d) 100 minutos (e) 150 minutos (f) 180 minutos



Figura 6: Teste de molhabilidade na superfície da rocha após 30 minutos

4.3.3. Avaliação Química por Espectroscopia no Infravermelho da Interação

Foi possível observar em todos os protetivos uma ligeira modificação nas bandas após a adição dos protetivos (Figura 7) sugerindo que houve uma interação entre a rocha e os protetivos estudados.

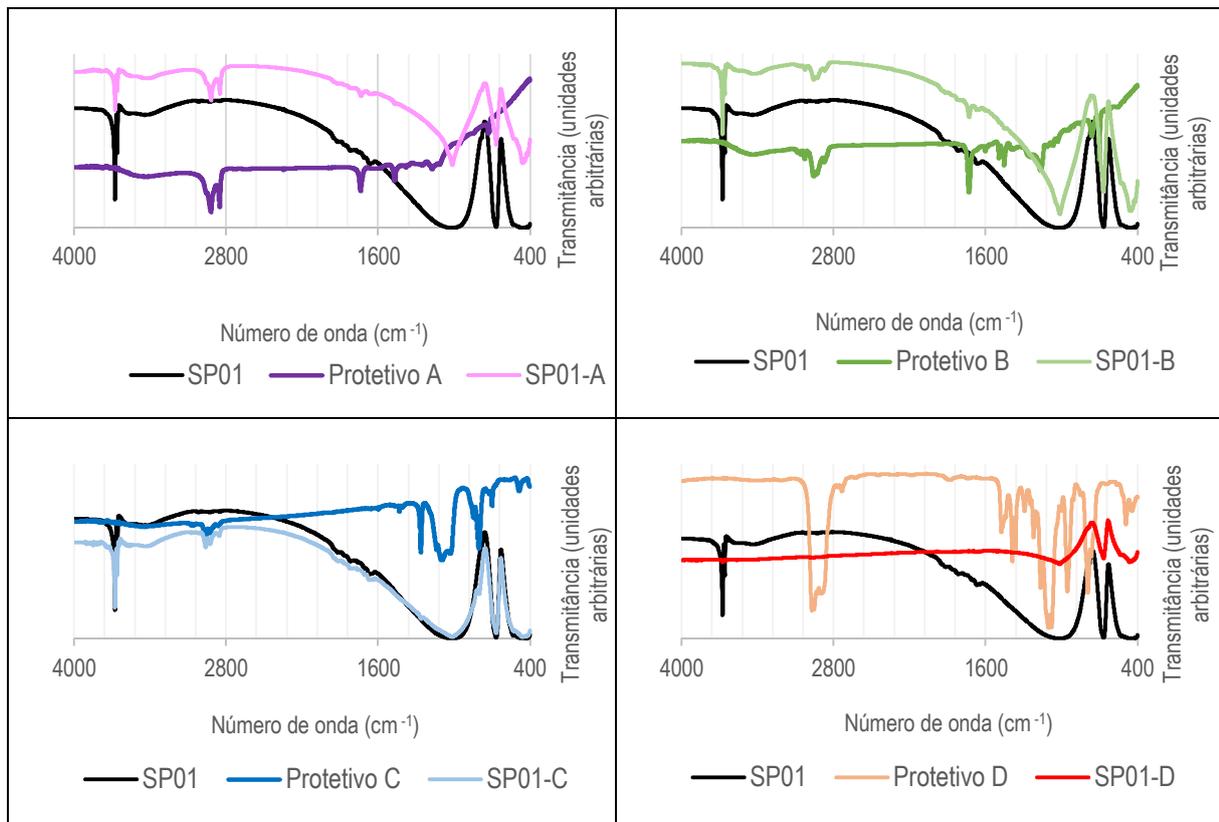


Figura 7: Espectros por infravermelho das amostras com protetivo após 48h de secagem

5. Conclusão

Dentre as amostras analisadas após a aplicação dos protetivos, não houveram grandes alterações nas propriedades físicas estudadas no presente trabalho, com exceção da determinação colorimétrica e do brilho. Para o tempo de secagem de 48h o protetivo C apresentou melhor resultado no teste de molhabilidade realizado. Na maioria dos testes os protetivos B e C foram que tiveram melhor desempenho, que são emulsões base água, porém quimicamente diferentes. Como estudos futuros sugere-se aumentar o tempo de secagem do material a temperatura ambiente, além de aumentar a película feita pelo protetivo verificando assim, se existe alguma relação sobre a proteção e espessura do filme para cada protetivo utilizado (em andamento).

6. Agradecimentos

Ao CNPQ pelo suporte financeiro e ao CETEM pela estrutura.

7. Referências Bibliográficas

BARON, A.; BURKE, A. L.; GRATUZE, B.; CHAPDELAIN, C. Characterization and origin of steatite beads made by Northern Iroquoians in the St. Lawrence Valley during the 15th and 16th centuries, *Journal of Archaeological Science: Reports*, Volume 8, p. 323-334, 2016.

FARMER, V.C. The infra-red spectra of talc, saponite and hectorite. The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen, Scotland, 1958. Disponível em: <http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_31/31-241-829.pdf>. Acesso em: 13.08.2016.

GROSSI D.; DEL LAMA E.A. Mapeamento das formas de intemperismo do Monumento a Ramos de Azevedo. USP, São Paulo, Brasil. Disponível em: <http://www.usp.br/cpc/v1/imagem/conteudo_revista_resenhas_arquivo_pdf/242.pdf>. Acesso em: 13.08.2016.

GURURAJAN, G.; GILLER, C.B.; SNIVELY, C.M.; CHASE, D.B.; RABOLT, J.F. Molecular orientation evolution and solvent evaporation during electrospinning of atactic polystyrene using real-time Raman spectroscopy. *Appl Spectrosc.*;65(8):858-65, 2011.

NKOUMBOU, C.; VILLIERAS, F.; NJOPWOUO, D.; NGOUNE, C.Y.; BARRES, O.; PELLETIER, M.; RAZAFITIANAMAHARAVO, A.; YVON, J. Physicochemical properties of talc ore from three deposits of Lamal Pougue area (Yaounde Pan-African Belt, Cameroon), in relation to industrial uses, *Applied Clay Science*, Volume 41, Issues 3–4, Pages 113-132, 2008.

RUFF, Talc, Disponível em: <<http://rruff.info/talc/R050087>>. Acesso em: 13.08.2016.

STRIANI, R.; ESPOSITO CORCIONE, C.; DELL'ANNA MUIA, G.; FRIGIONE, M. Durability of a sunlight-curable organic-inorganic hybrid protective coating for porous stones in natural and artificial weathering conditions, *Progress in Organic Coatings*, Volume 101, Pages 1-14, 2016.

VALÁŠKOVÁ, M.; ZDRÁLKOVÁ, J.; TOKARSKÝ, J.; SIMHA MARTYNKOVÁ, G.; RITZ, M.; ŠTUDENTOVÁ, S. Structural characteristics of cordierite/steatite ceramics sintered from mixtures containing pore-forming organovermiculite, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 10, Part A, Pages 15717-15725, 2014.