

ESTUDO DA QUÍMICA DE SUPERFÍCIE PARA SELEÇÃO DE PROTETIVOS HIDRORREPELENTES E SUPORTE TECNOLÓGICO PARA CONSERVAÇÃO E RESTAURO DE BENS PÉTREOS

Daniel Silva Barbutti¹, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro²

1 - Graduando em Química Industrial, CETEM; 2 - Engenheiro Químico, D.Sc., CETEM
dbarbutti@cetem.gov.br

Resumo: Neste estudo foram avaliadas as interações entre três representantes minerais constituintes das rochas ornamentais graníticas (quartzo, microclina 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 indicaram melhor desempenho do protetivo a base de siloxano, reduzindo a eletronegatividade da superfície de todos os minerais, principalmente na faixa levemente ácida de pH entre 3 e 6, onde ocorrem os principais intemperismos capazes de alterar as propriedades físico-químicas de rochas expostas em centros urbanos. Foram visualizadas reduções médias de até 15mV para quartzo, 5 mV para muscovita e 20 mV para microclina. 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, potencial zeta, mineral

Abstract: SURFACE CHEMISTRY STUDY FOR THE SELECTION OF HYDRORPEPEAL PROTEINS AND TECHNOLOGICAL SUPPORT FOR CONSERVATION AND RESTORATION OF STONE ASSETS. 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, zeta potential, mineral

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, p. 1). 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 superfícies rochosas, aplicam-se protetivos poliméricos formadores de um filme de tensão superficial reduzida no substrato rochoso em questão, garantindo uma maior hidrofobicidade (FERRI *et al.*, 2011, p. 356). 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

doi: 10.18285/geonomos.v24i2.886

espectroscópico. Avaliou-se a região de 4 000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

3.3. Ensaio 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 μm e em concentração 100 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, p. 120). 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.

4.2. Estudo Eletroforético

Todos os minerais (quartzo, microclínio e muscovita) apresentaram superfícies carregadas negativamente por praticamente toda a faixa de pH analisada, indicando caráter hidrofílico por parte dos mesmos, e seus pontos isoelétricos (i.e.p.) estão de acordo com valores encontrados na literatura (FUERSTENAU *et al*, 2007, p. 58; IBRAHIM *et al*, 2011, p. 104 e BRANT *et al*, 2005, p. 289, respectivamente). Este comportamento é comum, visto que todos apresentam silicatos em suas estruturas. Além disso, de um modo geral, os protetivos não conseguiram alterar a densidade de

carga superficial a ponto de ocorrer uma inversão de cargas de modo significativo, tampouco alteraram os valores de iep.

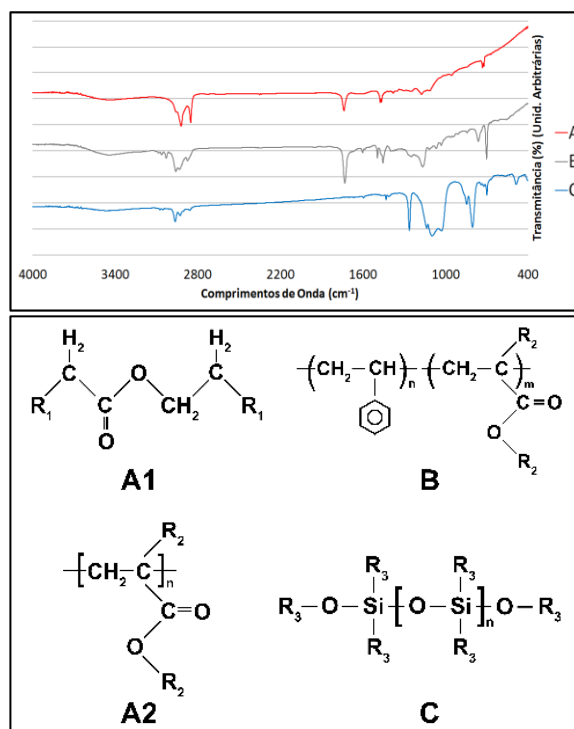
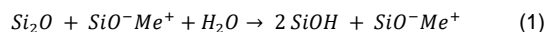


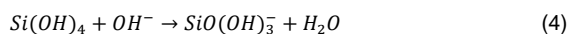
Figura 1. Espectros de infravermelho dos protetivos A, B e C (acima) e estruturas moleculares hipotéticas para os três protetivos (abaixo).

A dissolução do quartzo em soluções aquosas proposta por BICKMORE, 2006, p. 297, auxilia no entendimento geral de dissolução dos silicatos e conseqüentemente no acúmulo de cargas negativas em meio básico para os minerais. Ligações Si-O superficiais podem ser quebradas via ataque nucleofílico da água ou de íons hidroxila, dando origem a grupos siloxano (Si₂O). Em seguida, a água ataca um grupo siloxano neutro, sendo catalisada pela presença de grupos silanol carregados negativamente na vizinhança (SiO⁻), que podem ou não apresentar um cátion metálico adsorvido, formando novos grupos silanol neutros que perpetuam esta reação, exibida na Equação (1).



A hidrólise ácida de SiO₂, limitada à superfície do mineral, também pode ser dada pela Equação (2), principalmente em meios ácidos e próximos da neutralidade (DAVIS, 2011, p. 406), enquanto as Equações (3) e (4) apresentam sua continuação em meio ácido e em meio básico (DAVIS, 2011, p. 406, e DEMIR, ABRAMOV e ÇELIK, 2001, p. 735, respectivamente) Fica claro, portanto, que em meio alcalino há um maior número de grupos silanol carregados negativamente e, assim, há uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de grupos existentes e a carga superficial no mineral

em pH mais básicos que corrobora os resultados encontrados para todos os potenciais zeta.



4.3. Quartzo

Os potenciais zeta do quartzo estão exibidos na Figura 2. A presença de cargas negativas pode ser explicada pela presença de silicatos em sua superfície. O protetivo C apresentou uma tendência a elevação do potencial zeta no intervalo de pH entre 4 e 9, enquanto o protetivo A elevou entre os pH 6 e 11 e o protetivo B apenas entre 8 e 11. A alteração pode ser justificada pela presença de interações eletrostáticas entre agentes químicos de carga positiva dos protetivos e a superfície mineral contendo ligações Si-O em excesso, neutralizando parcialmente as cargas negativas da mesma por adsorção física. A redução do potencial zeta do quartzo sugere uma redução na sua propriedade hidrofílica, principalmente para o protetivo C, mas sem resultados significativos a ponto de tornar a superfície carregada positivamente.

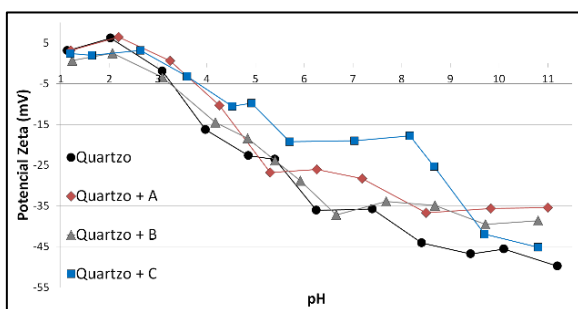


Figura 2. Potenciais Zeta do quartzo em função do pH.

4.4. Muscovita

Os valores de potencial zeta para a muscovita são exibidos na Figura 3. A muscovita apresenta propriedades hidrofílicas em seu plano basal, devido à existência de cargas elétricas negativas independente da variação de pH (XU, 2013, p. 43). Durante a clivagem, superfícies laterais exibem quebras de ligações Si-O e Al-O que seguem o raciocínio de acúmulo de cargas para silicatos, sendo dependentes da variação de pH, justificando a carga elétrica negativa em meio básico e positiva em meio ácido, devido à interação eletrostática entre estas ligações e íons OH⁻ e H⁺. Até o i.e.p., todos os protetivos elevaram os potenciais do mineral. O protetivo A decresceu de forma mais evidente a partir do pH 5, o protetivo B não apresentou mudanças significativas até pH 9, onde começa a acumular mais cargas negativas. O protetivo C, no entanto, apresentou maior acúmulo de cargas positivas em meio ácido e passa a acumular cargas

negativas entre pH 6 e 10, garantindo à superfície uma propriedade ligeiramente mais hidrofóbica até pH 5, mantendo um resultado equivalente ao protetivo B entre 5 e 8.

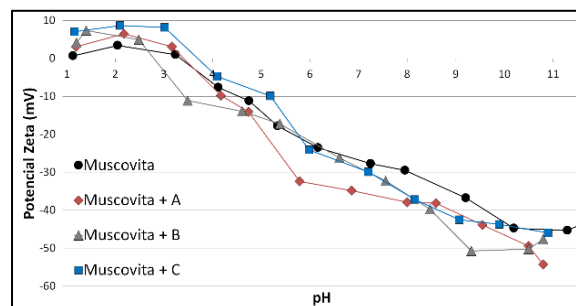


Figura 3. Potenciais Zeta da muscovita em função do pH.

4.5. Microclínio

Os potenciais zeta obtidos para o microclínio são apresentados na Figura 4. A superfície do microclínio apresenta centros aniônicos (grupos silanol e siloxano) e catiônicos (íons K⁺) (DEMIR, ABRAMANOV e ÇELIK, 2001, p. 735), onde há prevalência de cargas negativas com o aumento de pH. O protetivo A reduziu mais ainda a eletronegatividade do mineral, enquanto o protetivo B não apresentou mudanças e o C elevou as cargas por toda a faixa de pH, principalmente entre os pH 3 e 8, quando começa a reencontrar o comportamento do microclínio puro. É notável a capacidade do protetivo C de alterar a capacidade hidrofílica do mineral, embora ainda assim não tenha atingido valores positivos de forma consistente (apenas temporariamente entre os pH 2 e 4).

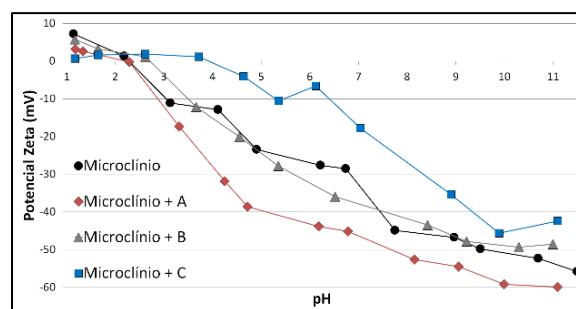


Figura 4. Potenciais Zeta do microclínio em função do pH.

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 (SIEGESMUND, 2002, p. 1). Desse modo, as alterações 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, p. 422).

5. CONCLUSÃO

O protetivo C apresentou melhor proteção para todos os minerais, sendo o único a modificar parcialmente o caráter hidrofílico dos mesmos. Isto infere que, mediante análises prévias, é possível auxiliar o profissional que atua na área de Conservação e Restauro.

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 $Al(OH)_4^-$ on the dissolution of quartz. *GeochimCosmochim 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.
- 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, 5ª 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).
- SIEGSMUND, 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.

Contribuição ao

1º. Simpósio Brasileiro de Caracterização e Conservação da Pedra
14 a 16 de dezembro de 2016, Congonhas – MG

Nota:

É de responsabilidade da comissão editorial do Simpósio a revisão gramatical, ortográfica, de citações e referências bibliográficas. As normas de submissão podem se diferenciar das desta revista.