

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE TITÂNIA E SÍLICA NA PRESERVAÇÃO DE PEDRAS ORNAMENTAIS

J. N. Neme^{1*}; D. Grossi ²; A.S. Braga ^{3,4}; P.H.L.S. Matai ³; E. A. Del Lama ²;
V. Ussui¹.; D.R.R. Lazar ¹

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP)

(2) Instituto de Geociências (IGC/USP)

(3) Escola Politécnica - Depto. de Minas e de Petróleo (POLI / USP)

(4) Instituto Tecnológico Vale - Ouro Preto/MG

E-mail*: janine.neme@usp.br

Instituto Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN),

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - CEP: 05508-000 - São Paulo/SP, Brasil

RESUMO

A conservação de pedras de patrimônios históricos tem sido foco de diversas pesquisas, principalmente na Europa. Um dos procedimentos estudados é a aplicação de suspensões de sílica com adição de titânia em superfícies de pedras. Essa camada protetora tem sido considerada eficaz, pela estabilidade térmica sob a radiação solar, caráter hidrofóbico da sílica sintetizada e fotocatalítico da titânia. No presente estudo foram avaliadas amostras frescas de pedras ornamentais, antes e após a aplicação do compósito sílica-titânia, preparado pela adição de 1 a 2% (p/v) de titânia (Aeroxide®TiO₂ P25) em tetraetilortosilicato (TEOS) na presença de n-octilamina. Os estudos foram realizados em dois grupos de granitos e mármore, com acabamentos diferentes (com brilho e levigado). Com base em análises de ângulo de contato, espectrofotometria e microscopia eletrônica de varredura, verificou-se a viabilidade de aplicação do compósito com 1% (p/v) de titânia no grupo com acabamento levigado.

Palavras-chave: pedras ornamentais, sílica, titânia, conservação, recobrimento.

INTRODUÇÃO

O tema da pesquisa se insere na área de preservação do patrimônio histórico, com o foco em proteção de pedras. É uma área que se iniciou a partir de meados de 1920 no país, quando foram elaborados os primeiros projetos de lei a esse respeito, embora somente na década de 1930, as iniciativas preservacionistas tenham começado a alcançar resultados mais consistentes. Dentre os órgãos responsáveis por proteger, valorizar e divulgar o patrimônio histórico, o CONDEPHAAT (Conselho de Defesa do Patrimônio Histórico, Arqueológico, Artístico e Turístico do Estado de São Paulo), fundado na década de 60, já tombou mais de 500 bens que formam um conjunto de representações da história e da cultura no Estado de São Paulo entre os séculos XVI e XX, como citado no site da Instituição. Foram analisados alguns bens tombados desta listagem, como o Teatro Municipal de São Paulo e a arquitetura eclesiástica da Catedral Metropolitana de São Paulo, para identificar pedras ornamentais definidas para a pesquisa (1).

No setor de edificações, a área de pesquisa mais desenvolvida sobre o fenômeno da deposição de poluentes atmosféricos concentra-se nos edifícios com valor histórico, principalmente aqueles construídos com rochas calcárias e mármore. Essas pesquisas buscam estabelecer um limite para a ação deletéria de poluentes sobre as superfícies, estudar os produtos decorrentes da interação entre as rochas e os poluentes atmosféricos, correlacionar a concentração de poluentes na atmosfera com a degradação dos edifícios, e avaliar os sistemas de conservação e manutenção utilizados (2). Por exemplo, o ataque por dióxido de enxofre contido na poluição atmosférica provoca alterações de coloração em calcários ornamentais, cuja cor passa a ser mais amarelada (3).

Sobre uso de métodos não destrutivos, na área da ciência da preservação, ressalta-se, que a importância desses métodos é devida à obtenção de parâmetros físicos diretamente nos monumentos, sem subtrair amostras, preservando a integridade e produzindo grande volume de dados obtidos in situ. Desta forma, são mais viáveis e adequados para os estudos em preservação do patrimônio cultural (4).

Na linha de tratamento de rochas de superfícies pré-existentes com uso de titânia, em pesquisas e aplicações em edificações de valor de patrimônio histórico, destaca-

se a aplicação em camadas exteriores de pedras, uma vez que a maioria dos processos de degradação começar a partir dessas camadas (5). A indicação da titânia para tratamentos de superfície de pedras históricas tem por base exemplos de seu uso na Europa, com indicações de melhorias significativas na conservação e proteção do patrimônio arquitetônico. No Brasil há poucos estudos sobre sua aplicação nesse setor. A titânia (TiO_2), é um material bem conhecido devido às suas propriedades superficiais, sendo uma de suas aplicações de destaque como fotocatalisador. Além disso, apresenta como vantagens: a ausência de toxicidade, o baixo custo, insolubilidade em água, estabilidade química e possibilidade de ativação pela luz solar (6).

É importante que o material sintetizado a ser utilizado, para preservação de rochas, apresente, além das características citadas, o comportamento hidrofóbico, para que seja ainda mais útil para o campo da restauração. Assim, o compósito titânia-sílica tem sido considerado promissor, devido ao caráter hidrofóbico promovido pela sílica, estabilidade térmica e resistência à radiação, quando sua porosidade e área de superfície são bem controladas. Esse nanocompósito titânia-sílica, que penetra na rocha, mantém as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 e aumenta a robustez da rocha. É uma dispersão coloidal de nanopartículas pré-formadas de titânia, dispersas em um sol de sílica, em presença do surfactante n-octalamina, aplicada nas rochas, pelo método aerossol assistido. Pinho (2012) estudou a influência do tamanho das partículas formadas no desempenho do produto quando aplicado na rocha (propriedades fotocatalíticas, adesão na superfície, consolidação do substrato). Também verificou características hidrofóbicas e propriedades estéticas dos produtos sintetizados (7).

O presente trabalho está inserido neste contexto com o objetivo de desenvolver e testar materiais para preservação de granito e mármore que constituem monumentos históricos. O objetivo geral da pesquisa é a avaliação da influência da aplicação de compósito titânia-sílica, na proteção e preservação de superfícies pétreas que constituem edificações históricas. Os ensaios foram realizados com amostras genéricas de granitos e mármore e o compósito sintetizado a partir de titânia comercial e de tetraetilortosilicato (TEOS). Os testes visaram a avaliação microestrutural da superfície de granito e mármore, antes e após a deposição do

compósito titânia-sílica, e a verificação da eficácia do produto desenvolvido para preservação de granito e mármore.

MATERIAIS E MÉTODOS

• Amostras de pedras

Nesta pesquisa foram utilizadas amostras comerciais de pedras ornamentais, sem exigir a coleta de amostras in situ, com o objetivo de não causar danos estéticos às edificações classificadas como de Patrimônio Histórico. As amostras foram divididas em dois grupos de acordo com o tipo de acabamento das pedras ornamentais, em uma das superfícies: (a) grupo 1- com brilho, amostras de 7 x 7 x 2 cm; (b) grupo 2 – tipo levigado, amostras de 5 x 5 x 2 cm. Na Tabela I são descritos os grupos de pedras e respectivas origens. O mármore Travertino, à exceção, foi utilizado sem polimento nos dois grupos, com acabamento natural.

Tabela I – Tipos de amostras de pedras: por codificação e origem

Descrição das pedras	Codificação	Origem
Grupo 1: acabamento polido com brilho		
Granito Cinza Mauá	GCM 1	Ribeirão Pires/SP
Granito Preto São Gabriel	GPSG 1	São Rafael/ES
Mármore Branco Carrara	MBCA	Carrara/Itália
Mármore Travertino (natural)	MTR 1	Itália ou Turquia
Grupo 2: acabamento levigado		
Granito Cinza Mauá	GCM 2	Ribeirão Pires/SP
Granito Preto Piracaia	GPP 2	Piracaia/SP
Granito Preto São Gabriel	GPSG 2	São Rafael/ES
Mármore Branco Cintilante	MBC	Cachoeiro de Itapemirim/ES
Mármore Travertino Importado (natural)	MTRI 2	Itália ou Turquia

No grupo 2 o MBC 2 substituiu o MBCA 1; e o granito GPP 2 foi acrescentado. O GPP 2 foi acrescentado pelo uso significativo em edificações antigas e na Catedral Metropolitana em São Paulo. O MBC 2 substituiu o MBCA 1, pois as placas importadas já vêm com tratamento de resina epoxilica.

• Compósito titânia-sílica

O compósito aplicado nas pedras foi preparado pela adição de 1 a 2% (p/v) de titânia (Aeroxide ®TiO₂ P25, Evonik) em tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) na presença de n-octilamina (Sigma-Aldrich). Cada mistura foi submetida à tratamento ultrassônico, por 10 minutos. Segundo o fabricante, a titânia é constituída por 70% de fase anatásio e 30% de rutilo, apresentando uma área superficial BET superior a

55±15 m²/g. Essa composição foi confirmada em caracterização realizada por difratometria de raios X. A aplicação de TEOS, sem a adição de titânia, também foi realizada para efeitos comparativos.

- **Aplicação do compósito**

As pedras foram lavadas com água deionizada e álcool etílico. Em seguida, o grupo 1 foi submetido à secagem mecânica e o grupo 2, à secagem em temperatura ambiente por no mínimo 24 horas. A lavagem é importante, pois a impregnação do compósito ocorre com os poros desobstruídos. As aplicações dos compósitos foram feitas com pincel (método simples, indicado como eficiente e de baixo custo) em dois sentidos (plano ortogonal), para o grupo 1, com 4 demãos (intervalo de 1 a 2 minutos e secagem aparente) e para o grupo 2, com 1 ou 2 demãos (intervalo de 15 minutos). A variação de demãos foi feita em função de comprometimento estético. Após aplicação, considerou-se o tempo de transição do sol-gel de 24 horas, no qual uma dispersão de partículas de titânia estável pode ser obtida: as caracterizações das amostras que receberam a aplicação de compósito, só foram realizadas após esse período de tempo. Foram preparadas as seguintes amostras:

- grupo 1: (a) amostras naturais, sem aplicação de compósito; (b) com aplicação da mistura com 2% (p/v) TiO₂; (c) com aplicação de TEOS + Octilamina (sem TiO₂);
- grupo 2: (a) amostras naturais, sem aplicação de compósito; (b) amostras com aplicação da mistura com 1% (p/v) TiO₂; (c) com aplicação da mistura com 2% (p/v) TiO₂

Métodos de Caracterização

- *Picnometria a hélio*: Foram analisadas amostras de aproximadamente 1,0 cm³, seccionadas em cortadeira de fita, sendo duas do grupo 2 (MBC 2 e GPP 2) e todas do grupo 1. Os testes foram realizados sob pressão de 19,5 psi g e 23°C.
- *Difração de raios X (DRX)*: Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 10° a 80° e com passo de 0,02° por 6" para as amostras das pedras. Foram identificadas as diferentes fases cristalinas de cada amostra pelos picos característicos, utilizando o programa Search-Match, confirmando dados pelo programa Defrac (grupo 2). A caracterização mineralógica por DRX foi realizada de duas formas distintas: (a) grupo 1- uma amostra de cada tipo de pedra: placa de 7 x 7 x 2 cm; (b) grupo 2 – pó respectivo

de cada tipo de pedra. Também para o pó de titânia os dados foram coletados na faixa de 2θ a partir de 2° e com passo de $0,02^\circ$ por $6''$.

- *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*: A análise foi realizada nas pedras antes e após aplicação do compósito para observação das superfícies das pedras e verificação da homogeneidade do compósito depositado. As amostras do grupo 1 foram observadas no MEV TM-3000, marca Hitachi e as do grupo 2 no MEV XL-30, marca Philips. Foram escolhidas 3 regiões de cada amostra em diferentes magnificações.
- *Espectrofotometria*: Foi utilizado o equipamento Konica Minolta CM-2500d de medição portátil, iluminante D65 (utiliza a luz do dia para seus cálculos, incluindo o ultravioleta), componente especular incluso (SCI) e excluído (SCE), observador a um ângulo de 10° e a abertura de 8 mm. Para a análise dos dados foi utilizado o software On Color versão 5.4.5.1. As medições foram feitas para as pedras naturais de ambos os grupos e após cada aplicação de compósito, segundo as variações definidas. Foram realizadas 3 medições em cada face da amostra definida para os experimentos (face com acabamento com brilho ou face levigada – e natural no caso do MTR 1 e 2). Os parâmetros escolhidos para leitura pelo espectrofotômetro foram: luminosidade, representada pela letra L^* e o valor 100 identifica o branco e 0 o preto, a^* representa as cores verde (valores negativos) e vermelho (valores positivos) e b^* representa azul (valores negativos) e amarelo (valores positivos), e C representa a saturação (8).
- *Medidas de ângulo de contato*: Foram utilizados os equipamentos Drop Shape Analyser - DSA 100 e DSA 25 (KRÜSS), medindo o ângulo de contato nas amostras pelo método de gota séssil. Cada pedra foi analisada em ao menos três pontos para obtenção de desvio padrão das medidas, sendo que em cada ponto o equipamento analisa no mínimo 20 imagens para obter um ângulo médio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de massa específica das pedras apresentados na Tabela II são coerentes com os dos respectivos minerais formadores (9), embora no caso dos granitos, os diferentes minerais formadores, possuem estruturas químicas e durezas diferentes. Assim, os valores médios de massa específica ficam estabelecidos para um padrão de média dureza mineralógica. Observa-se uma redução significativa (50%) da

massa específica, das pedras do grupo 2, num comparativo com os mesmos tipos de pedras do grupo 1, o que pode ser devido à presença de pré-tratamentos do grupo 1.

Tabela II – Massa específica das pedras avaliadas na pesquisa

amostra	grupo	massa específica	desvio padrão
tipo	nº	(g/cm ³)	(g/cm ³)
MBCA	1	2,69	0,002
MBC	2	2,85	0,001
MTR	1	2,61	0,004
MTR	2	1,39	0,002
GCM	1	2,69	0,002
GCM	2	1,42	0,002
GPSG	1	3,06	0,001
GPSG	2	1,83	0,001
GPP	2	2,78	0,002

Na Tabela III são apresentadas as composições mineralógicas das pedras, determinadas por difração de raios X. No caso do MBC 2, a presença de dolomita, além da calcita e magnesita, confere maior dureza às pedras (10). A amostra MTR 2 também é constituída por magnesita. A presença de calcita nos mármore foi confirmada no presente estudo pelo ensaio com ácido (efervescência dos pós). No caso dos mármore, muitos são definidos com rochas monominerálicas. Os granitos, rochas pluriminerálicas, possuem em sua composição geral, quartzo, feldspato e mica, com variações dos percentuais e com diferentes minerais pertencentes a estes grupos. No caso do GPSG há presença de mica e feldspato. No GCM há maior presença de quartzo e mica. No GPP há presença de feldspato, mica e quartzo. A análise por DRX do TiO₂ P25 comprovou a predominância da fase anatásio na composição da titânia. A fase rutilo aparece em menor proporção. Pinho e Mosquera (2013) concluíram que o tamanho e a forma das partículas de titânia tem um papel crucial no desempenho da atividade fotocatalítica do nanocompósito estudado (11). E para esse controle, indicam, no caso do uso do TiO₂ P25, com até 2% (p/v).

Tabela III – Composição mineralógica das amostras de pedras determinada por DRX

SIGLA	nome comercial	nome científico	Composição mineralógica
MBC	Mármore Branco Cintilante		Calcita/Dolomita Magnesita
MBCA	Mármore Branco de Carrara		Calcita
MTR	Mármore Travertino		Calcita Magnesita
GCM	Granito Cinza Mauá	Biotita Monzogranito	Quartzo, Mica, Feldspato
GPP	Granito Preto Piracaia	Monzonito Preto	Feldspato, Mica e Quartzo
GPSSG	Granito Preto São Gabriel	Hiperstênio Diorito	Feldspato e Mica

As micrografias obtidas por MEV da pedra GPP 2 (grupo 2) sem e com a deposição do compósito são apresentadas na Figura 1. Os resultados permitem apontar para uma maior homogeneidade da superfície com o compósito de 1% (p/v) de TiO_2 , com aplicação de 2 demãos. Resultado similar foi observado para as amostras MBC, ressaltando-se o fato de que o mármore permite maior aderência na superfície, comparativamente ao granito. A observação das micrografias também permite afirmar que as partículas que constituem os compósitos de titânia-sílica estão bem dispersas e são de dimensão nanométrica. Entretanto, uma imagem de alta resolução é necessária para melhor visualização dessas partículas, cujo tamanho e forma são parâmetros fundamentais para definição do desempenho fotocatalítico.

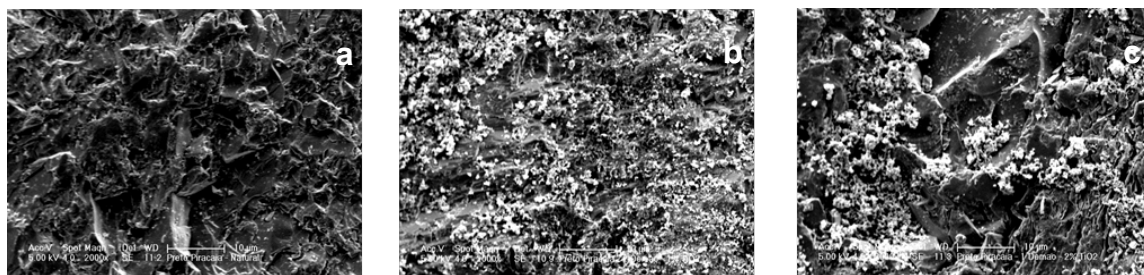


Figura 1: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras de pedra: (a) GPP natural; (b) GPP 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) GPP 2% TiO_2 com 1 demão.

Os resultados de espectrofotometria do grupo 1 (Tabela IV) indicaram que, para essas pedras, os valores de luminosidade e o parâmetro b se mantiveram mais regulares ou tiveram pouca variação quando aplicada a suspensão sem titânia. Menor variação desses parâmetros foi observada para as pedras MBCA. A maior variação foi apenas para luminosidade, quando aplicada a titânia. As maiores variações de saturação e do parâmetro b* negativo (cor azul) ocorrem no caso das pedras escuras, com a aplicação do compósito sílica-titânia. Há aumento da luminosidade também, mas

proporcionalmente menor, em relação aos outros dois parâmetros. A titânia de modo geral, intensifica o azul na aparência colorimétrica das pedras. Assim, o parâmetro b^* negativo, que é o azul, aumenta consideravelmente no caso da aplicação do compósito com 2% (p/v) TiO_2 tendo em vista também a maior quantidade aplicada (4 demãos do compósito) em relação ao grupo 2. No caso do MTR 1, o parâmetro b^* é positivo (amarelo) e também apresenta maior alteração com a adição de titânia, que reduz a intensidade e percepção do amarelo. No caso desta pedra, é o parâmetro a^* positivo (vermelho) que apresenta a maior variação: é reduzida a intensidade do vermelho, com a aplicação do compósito sem titânia. No caso das outras três pedras o parâmetro a^* é negativo (verde) e praticamente, não foi observada variação de coloração.

Tabela IV: Resultados de espectrofotometria das amostras de pedras do grupo 1

parâmetros	L*	L*	a*	a*	b*	b*	C*	C*
ESPECTROFOTOMETRIA	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
grupo 1								
MBCA _{nat}	75,8	2,7	-1,1	0,07	-1,2	0,2	1,6	0,2
MBCA _{s/ TiO₂}	75,3	2,3	-1,2	0,02	-1,4	0,1	1,8	0,1
MBCA 2% 4 demãos	80,9	1,0	-0,9	0,1	-2	0,3	2,2	0,2
TR _{nat}	72	2,1	4,7	0,3	19,5	0,5	20,0	0,6
TR _{s/ TiO₂}	69,5	2,8	5,5	0,6	19,9	0,7	20,7	0,8
TR 2% 4 demãos	74,9	2,6	4,7	0,2	11,2	0,1	12,1	0,2
GCM _{nat}	56,6	5,2	-0,8	0,4	0,3	0,5	1	0,2
GCM _{s/ TiO₂}	49,2	6,7	-1	0,3	-0,14	0,8	1,3	0,2
GCM 2% 4 demãos	57,0	1,7	-0,8	0,1	-5,45	1,6	5,5	1,6
GPSG _{nat}	19,3	0,8	-0,1	0,1	-0,4	0,3	0,5	0,3
GPSG _{s/ TiO₂}	21,3	0,9	-0,3	0,04	-1,2	0,1	1,2	0,06
GPSG 2% 4 demãos	35,8	3,1	-0,3	0,1	-12,3	1,8	12,3	1,8

DP: desvio padrão

No grupo 2 (Tabela V) verificou-se menor variação para a luminosidade no caso das pedras GPSG 2, GPP 2 e GCM 2 na aplicação do compósito com 1% (p/v) TiO_2 , com baixa variação para 1 a 2 demãos de aplicação. Para o MBC 2 esse mesmo compósito também proporcionou bom resultado com duas demãos. Só no caso do MTR 2 houve melhor resultado desse parâmetro com 2% (p/v) de titânia. Na aplicação do compósito com 1% (p/v) TiO_2 houve melhor resultado do parâmetro b^* negativo (azul), para as pedras pretas com uma demão de aplicação. A pedra GCM 2 apresentou bom resultado com 2 demãos de aplicação desse compósito. Para MTR a variação desse

parâmetro não foi considerável. De modo geral, o parâmetro a^* (seja positivo para o MBC 2 ou negativo para as outras pedras) não teve alteração significativa. A maior variação foi para o GPSG 2, também da saturação, para a aplicação com duas demãos. A aplicação do compósito com 2% (p/v) TiO_2 nas pedras pretas, com uma ou duas demãos, causou muita alteração dos parâmetros b^* e L^* , de maneira que, para duas demãos, esse processo não é recomendado. De modo geral o parâmetro a^* se manteve constante ou com pequena variação, mesmo no caso de duas demãos, salvo para o GPSG 2.

Tabela V: Resultados de espectrofotometria das amostras de pedras do grupo 2

parâmetros	L*	L*	a*	a*	b*	b*	C*	C*
ESPECTROFOTOMETRIA	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
grupo 2								
MBC nat	82,6	2,5	-0,7	0,04	-2,4	0,2	2,2	0,5
MBC 1% 2 demãos	84,4	0,6	-0,8	0,3	-2,0	0,8	2,5	0,2
MBC 2% 1 demão	87,4	0,4	-0,6	0,1	-2,2	0,3	2,3	0,3
MBC 2% 2 demãos	98,9	0,5	-0,8	0,0	-3,1	0,1	3,2	0,1
TR nat	78,3	1,0	3,0	0,5	10,6	0,9	11,0	1,0
TR 1% 2 demãos	85,1		2,6	0,1	10,0	0,5	10,3	0,5
TR 2% 1 demão	81,4	2,2	2,4	0,5	8,9	1,9	9,2	1,9
TR 2% 2 demãos	88,7	1,1	3,3	0,2	6,9	1,2	7,6	1,0
GCM nat	58,5	8,9	-0,8	0,2	-0,5	0,1	1,0	0,2
GCM 1% 1 demão	62,3	4,2	-1,0	0,1	-2,2	1,5	2,5	1,2
GCM 1% 2 demãos	60,4	7,9	-1,0	0,2	-1,6	0,7	1,9	0,5
GCM 2% 1 demão	78,1	2,5	-1,1	0,2	-2,6	0,6	2,9	0,5
GCM 2% 2 demãos	72,5	1,1	-1,0	0,2	-8,6	2,3	8,7	2,3
GPSG nat	29,6	0,6	-0,45	0,1	-1,6	0,3	1,6	0,3
GPSG 1% 1 demão	31,5	1,4	-0,54	0,2	-2,8	0,2	2,9	0,2
GPSG 1% 2 demãos	32,6	1,7	-0,59	0,0	-4,9	0,3	4,9	0,3
GPSG 2% 1 demão	37,1	2,9	-0,47	0,2	-5,5	1,6	5,5	1,6
GPSG 2% 2 demãos	48,1	8,7	-0,91	0,3	-13,4	4,7	13,4	4,7
GPP nat	38,8	2,8	-0,9	0,3	-2,4	0,4	0,4	1,6
GPP 1% 1 demão	40,6	3,6	-1,2	0,1	-3,1	0,3	0,2	2,9
GPP 1% 2 demãos	39,8	2,9	-1,1	0,1	-4,7	0,3	0,3	4,9
GPP 2% 1 demão	50,3	1,8	-1,4	0,1	-7,0	1,9	1,8	5,5
GPP 2% 2 demãos	56,1	1,7	-1,3	0,1	-10,7	0,9	0,9	13,4

DP: desvio padrão

As medidas de ângulos de contato, realizadas em todas as condições experimentais estudadas, são apresentadas na Tabela VI. A partir destes resultados, é possível verificar que as amostras do grupo 1 (GPSG 1, GCM 1 e MTR 1) realmente

apresentavam pré-tratamento, devido ao seu elevado ângulo de contato, na condição inicial. Os pré-tratamentos comerciais têm sido usuais atualmente, não havendo possibilidade de sua efetiva remoção para realização do estudo. No grupo 2 os resultados mostram aumento do ângulo de contato com a aplicação do compósito com 1% (p/v) TiO₂, tanto para aplicação de 1 quanto de 2 demãos, no caso das pedras MBC 2, MTR 2 e GCM 2. Para o GPP 2 será avaliada a aplicação de 1 ou 2 demãos para o mesmo compósito, pois considerando-se o erro da medida observa-se que os valores estão com magnitude semelhante. A quantidade ideal de demãos também deve levar em consideração os resultados de espectrofotometria.

Tabela VI: Medidas de ângulo de contato das amostras de pedras dos grupos 1 e 2 sem e com depósito do compósito titânia-sílica.

Amostra	Grupo	Ângulo de Contato(°)						
		Natural	s/TiO ₂	1% / 1 demão	1% / 2 demãos	2% / 1 demão	2% / 2 demãos	2% / 4 demãos
MBCA	1	64,1±1,2	-	-	-	-	-	27,4±15,6
MTR		53,6±1,3	-	-	-	-	-	27,3±15,6
GCM		87,7±2,7	51,2±8,5	-	-	-	-	20,4±5,3
GPSG		100,3±0,2	51,7±6,9	-	-	-	-	47,5±16,5
MBC	2	47,6±6,2	-	-	62,8±7,6	34,0±5,9	31,5±1,6	-
MTR		14,1±3,0	-	-	24,6±7,5	-	9,6±3,5	-
GCM		22,4±0,2	-	45,3±1,7	47,2±7,8	42,0±3,4	31,2±2,0	-
GPSG		33,8±4,0	-	34,4±2,9	39,4±0,4	48,8±4,9	31,4±10,8	-
GPP		21,9±4,3	-	55,6±3,3	53,8±1,6	-	39,8±8,4	-

No caso da amostra GPSG 2, a aplicação de 2 demãos possibilitou melhor resultado, o que pode apontar para uma melhor cobertura da superfície. Esse fato pode ser confirmado por microscopia eletrônica de varredura, já que os dados também indicam que o aumento do teor de TiO₂, de 1% para 2%(p/v) aumenta a hidrofiliabilidade das superfícies. De modo geral, os valores diferenciados de desvio padrão podem ser resultantes do quanto heterogêneo é a aplicação manual dos compósitos. A porosidade irregular, natural da superfície das amostras, também contribui para uma heterogeneidade dos valores de ângulo de contato, aumentando o desvio padrão em algumas medidas.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que a utilização de compósito titânia-sílica é promissora a manutenção de edificações de valor histórico e confirmam alguns dados anteriormente obtidos por grupos de pesquisa de outros países. Comparando-se a condição natural com a de pós-tratamento com o compósito de titânia-sílica, verificou-se aumento do ângulo de contato das superfícies das pedras com acabamento levigado, o que é um resultado positivo quando se visa preservação das pedras ornamentais. Os ensaios de espectrofotometria indicaram variações colorimétricas menores após a aplicação do compósito com 1% (p/v) de titânia.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem às empresas Granito MOREDO (doação amostras de pedras) e EVONIK Industries (doação do pó Aeroxide ®TiO₂ P25) e aos colegas Flávio M. S. Carvalho (IGC/USP), Rene R. Oliveira, Thiago S. Ferreira (CCTM-IPEN) e Felipe B. J. Ferrufino (CCN-IPEN) pelas análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria a hélio.

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF TITANIA AND SILICA COMPOSITES FOR ORNAMENTAL STONES PRESERVATION

ABSTRACT

The conservation of historical heritage stones has been the focus of several researches, mainly in Europe. One of the procedures studied is the application of silica suspensions with the addition of titania on stone surfaces. This protective layer has been considered effective due to the thermal stability under solar radiation, hydrophobic character of the synthesized silica and photocatalytic behavior of titania. In the present study, fresh samples of ornamental stones were evaluated before and after the application of the silica-titania composite prepared by adding 1 to 2% (w/v) titania (Aeroxide ®TiO₂ P25) in tetraethylorthosilicate (TEOS) in the presence of n-octylamine. The studies were performed in two groups of granites and marbles, with different finish degree (gloss and levigated). Based on contact angle and spectrophotometry analyzes and scanning electron microscopy observations it was verified the viability of the application of the composite with 1% (w/v) of titania in the group with a levigated finishing.

Keywords: ornamental stones, sílica, titania, preservation, overlay.

REFERÊNCIAS

(1) PINHEIRO, M. L. B. Origens da noção de preservação do patrimônio cultural no Brasil. **Revista RISCO**, n. 3, p.4-14, 2006.

- (2) MARANHÃO, FLÁVIO LEAL. **Método para redução de manchas nas vedações externas de edifícios**. 2009. Tese (Doutorado), São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (3) GROSSI, D.; DEL LAMA, E.A. Ultrasound technique to assess the physical conditions of the Monument to Ramos de Azevedo. **REM: Revista Escola de Minas**, v.68, p. 171-176, 2015.
- (4) MACHADO, D. F. R. **Análise das rochas da Catedral Metropolitana de São Paulo por métodos não destrutivos e o seu potencial para a geologia eclesiástica**. 2015. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto Geociências da USP.
- (5) FRANZONI, E.; FREGNI, A.; GABRIELLI, R.; GRAZIANI, G., SASSONI, E. Compatibility of photocatalytic TiO₂-based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study. **Build. Environ.**, v.80, p. 125-135, 2014.
- (6) NOGUEIRA, R. F.P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quim. Nova**, v. 21, n.1, 1998.
- (7) PINHO, L. M. F. S. **Titania-silica composite materials for self-cleaning applications on monumental stones**. 2012. PhD Thesis. Spain, Cádiz University.
- (8) GROSSI, D. **Análise do estado de conservação do monumento Ramos de Azevedo com a utilização de métodos não destrutivos**. 2013. São Paulo. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências – USP.
- (9) ROBERTSON, E. C. Physical Properties of Building Stone. IN: COMMITTEE ON CONSERVATION OF HISTORIC STONE BUILDING AND MONUMENTS. **Conservation of historic stone building and monuments**. National Academic, 1982.
- (10) GIMENEZ, ALEXANDER MARTIN SILVEIRA. **Suscetibilidade experimental de rochas do patrimônio histórico aos agentes do intemperismo**. 2018. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências - da Universidade de São Paulo.
- (11) PINHO, L., MOSQUERA, M. J. Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading. **Appl. Catal. B-Environ**, v.134 – 135, 205–221, 2013.