INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação da influência da aplicação de compósitos de titânia e sílica
na preservação de pedras ornamentais**

JANINE NEMEH

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

#

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação da influência da aplicação de compósitos de titânia e sílica
na preservação de pedras ornamentais**

#

#

JANINE NEMEH

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

#

#

**São Paulo
2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

NEMEH, J. ***Avaliação da influência da aplicação de compósitos de titânia e sílica na preservação de pedras ornamentais.*** 2019. 165 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Nemeh, Janine

Avaliação da influência da aplicação de compósitos de
titânia e sílica na preservação de pedras ornamentais /
Janine Nemeh; orientadora Dolores Ribeiro Ricci Lazar. -- São
Paulo, 2019.
165 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. pedras ornamentais. 2. compósito. 3. titânia-sílica. 4.
absorção de água. 5. preservação de patrimônio histórico. I.
Ribeiro Ricci Lazar, Dolores, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar pela recepção quando cheguei ao IPEN, pela paciência, incentivo e orientação. Ao Dr. Valter Ussui pelo apoio e colaboração no trabalho.

À Dra. Elaine Farnese, pela amizade, por ter me apresentado à minha orientadora e com isso, aberto um universo de novas tecnologias de ciência e de pesquisa.

À Dra. Patricia Matai pelo apoio e acolhimento para utilização do laboratório LFQI (POLI-MINAS). Ao MSc. André Braga pelos testes realizados no LFQI, de ângulo de contato pelo acompanhamento e discussão de resultados.

À Dra. Eliane Del Lama pelo apoio para uso de laboratórios no Instituto de Geociências (IGC/USP). À Dra. Daniele Grossi, pela amizade e pelas medições de espectrofotometria; ao Dr. Flávio M. S. Carvalho por verificações de composições mineralógicas.

À Dra. Inês Flores-Colen, à Dra. Amélia Dionísio e ao Dr. Manuel Francisco C. Pereira do Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST) - Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos -, pelo apoio na pesquisa desenvolvida nos respectivos laboratórios em janeiro de 2019. Especialmente, à Dra. Inês Flores-Colen pela recepção desde o primeiro contato, em 2017, na visita em 2018 e por todo acompanhamento ao longo de 2019, com discussão e informações importantes.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo acolhimento e infraestrutura acadêmica. Aos funcionários da Divisão de Ensino do IPEN – CNEN/SP pela dedicação e contribuição nas funções administrativas. Aos funcionários do CECTM/IPEN pelos testes realizados. Aos colegas do Laboratório do CECTM, por trocas e momentos descontraídos e em especial, à Francine Franzotti do LQSN. Aos professores das matérias de Pós-Graduação que cursei.

Agradecimentos à empresa Granito MOREDO, pela doação de amostras de pedras e ao técnico Álvaro Cintra Júnior pelas informações sobre os processos de acabamentos das amostras. E à empresa EVONIK Industries, pela doação do pó Aeroxide ®TiO₂ P25.

Às amigas Sandra R. Escridelli, Tânia Miotto, Eliane Côrrea, todos os colegas de docência, e à Sandra Regina Perillo, coordenadora do Senac. E todos dessa Instituição que fomentam o treinamento e o aperfeiçoamento profissional.

A à minha família, minha mãe especialmente, minha irmã Francine e meu cunhado Amaury. À minha amiga Lúcia Brüder um agradecimento especial. E agradeço também aos amigos do meu caminho de yoga e meditação e a todos demais que contribuíram.

“Deus quer, o homem sonha, a obra nasce”

Fernando Pessoa

RESUMO

NEMEH, J. ***Avaliação da influência da aplicação de compósitos de titânia e sílica na preservação de pedras ornamentais***, 2019, 165 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

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 (granitos e mármore) 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. A aplicação do compósito nas pedras foi feita com pincel, e a secagem das pedras ocorreu ao ar. As técnicas empregadas para caracterização dos pós de partida, compósitos e pedras foram: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria a hélio, medidas de ângulo de contato, espectrofotometria e brilho. 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 nas pedras com acabamento tipo levigado. As variações colorimétricas foram resultantes do percentual de titânia no compósito e, de modo geral, esse percentual foi determinante também nas variações de ângulos de contato, cujos valores aumentam com a deposição de compósito. Definida a aplicação com 1% (p/v) de titânia nas superfícies das pedras, foram incluídos os testes de absorção de água – método da esponja, de capilaridade e tubo de Karsten. Verificou-se que as pedras tratadas apresentam menor tendência de absorção de água, em tempos menores de ensaios, notadamente, as silicáticas.

Palavras-chave: pedras ornamentais, titânia, sílica, preservação de patrimônio histórico, compósito, absorção de água.

ABSTRACT

NEMEH, J. ***Evaluation of the influence of titania and silica composites application on the preservation of ornamental stones***, 2019, 165..p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

The conservation of historic 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 by 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 (granites and marbles) 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 application of the composite on the stones was performed with a brush, and the drying of the stones occurred in the air. The techniques used to characterize the starting powders, composites and stones were: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, helium porosimetry, contact angle measurements, spectrophotometry and shine. Based on analysis of contact angle, spectrophotometry and scanning electron microscopy, it was verified the feasibility of applying the composite with 1% (w / v) titania on the stones with a levigated type finish. The colorimetric variations were the result of the percentage of titania in the composite, and in general, this percentage was also determinant in the variations of contact angles, which increase with composite deposition. The water absorption tests - sponge method, capillary method and Karsten's tube were included in the application of 1% (w / v) titania to the stone surfaces. It was verified that the treated stones have a lower tendency of water absorption, in smaller times of tests, notably the silicatic stones.

Keywords: *ornamental stones, titania, silica, preservation of historical heritage, composite, water absorption.*

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. Classe de rochas ornamentais	25
3.1.1. Mármore	26
3.1.2. Granitos	28
3.1.3. Acabamentos de pedras ornamentais	31
3.2. Patrimônio histórico	33
3.3. Nanomaterial: titânia	44
3.3.1. Fotocatálise	44
3.3.2. Compósito titânia-sílica	47
3.3.3. Hidrofobicidade e hidrofiliabilidade	62
4. MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1. Materiais	74
4.1.1. Amostras de pedras	74
4.1.2. Compósito de titânia-sílica	77
4.1.3. Aplicação do compósito	79
4.2. Métodos de caracterização	80
4.2.1. Análise petrográfica por DRX	81
4.2.2. Massa específica e picnometria de gás hélio	82
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	84
4.2.4. Brilho	84
4.2.5. Colorimetria	86
4.2.6. Ângulo de contato	89
4.2.7. Absorção de água	91
4.2.7.1. Absorção de água por capilaridade	92
4.2.7.2. Método de esponja de contato	95
4.2.7.3. Permeabilidade à água sob baixa pressão com tubos de Karsten	98
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.1. Análise petrográfica por DRX	103
5.1.1. Análise da titânia e do compósito por DRX	104

5.2	Massa específica	105
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	106
5.4	Brilho	108
5.5	Colorimetria	111
5.6	Ângulo de contato	118
5.7.	Absorção de água	128
5.7.1.	Absorção de água por capilaridade	129
5.7.2.	Método da esponja de contato	140
5.7.3.	Permeabilidade à água sob baixa pressão com tubos de Karsten	141
5.7.4.	Avaliação dos testes de absorção de água	147
5.7.5.	Análise de absorção de água com relação à composição mineralógica e ao ângulo de contato.	149
6.	CONCLUSÕES	153
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
	APÊNDICE A - ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fotografia da superfície de Mármore Branco Cintilante.....	27
Figura 2- Fotografia da superfície de Mármore Travertino.....	28
Figura 3- Fotografia da superfície de Granito Cinza Mauá	29
Figura 4- Fotografia da superfície do Granito Preto São Gabriel.....	30
Figura 5- Fotografia da superfície de Granito Preto Piracaia	30
Figura 6 - Triângulo Histórico da cidade São Paulo. Em destaque as igrejas que delimitam o polígono além da Catedral Metropolitana de São Paulo e da igreja do Pátio do Colégio.....	34
Figura 7- Malha da atual configuração urbana do Centro de São Paulo, com delimitação dos Distritos da República e Sé.....	36
Figura 8- Igreja da Ordem Terceira do Carmo, faz parte Triângulo Histórico de São Paulo com destaque para o piso de mosaico de mármore branco e preto.....	37
Figura 9 - Catedral Metropolitana de São Paulo, com 111 metros de comprimento, 46 de largura e duas torres com 92 metros de altura	37
Figura 10 - Coluna em Granito Cinza Mauá – parte superior externa da Catedral.....	38
Figura 11 - Altar lateral da Catedral Metropolitana de São Paulo, em Mármore Branco Carrara, proveniente da Itália	39
Figura 12 - Uso do Monzonito Preto Piracaia na Caixa Cultural	40
Figura 13 – Fachada da antiga sede do Banco do Brasil no Centro Histórico de São Paulo e atual Centro Cultural, com revestimento em Granito Itupeva e detalhe com diferente tipo de acabamento e polimento	41
Figura 14 - Prédio do antigo Tesouro, hoje com outro uso comercial, situado no Centro Histórico da cidade de São Paulo	41
Figura 15 - Trabalho de cantaria com Mármore Travertino no Edifício da antiga sede do Tesouro, no Centro Histórico de São Paulo, com detalhes da condição atual do Travertino.....	42
Figura 16- Detalhes de pisos com aplicação de pedras, destacando-se mármore branco (a, b) em entrada de edifício particular e (c) no calçamento do Largo de São Bento – Centro Histórico de São Paulo	42
Figura 17 - Obelisco em homenagem ao Soldado Constitucionalista, de 81 m de altura, em São Paulo, Ibirapuera	43
Figura 18 - Cripta do Mausoléu do Soldado Constitucionalista.....	43
Figura 19 - TiO_2 como fotocatalisador	46
Figura 20 - Fórmula química estrutural do TEOS	50
Figura 21 - Três tipos de sínteses de experimentos MOSQUERA e PINHO - (1) (2) (3). Sendo: (1) dispersão aquosa de partículas P25; (2) nanocompósitos de titânia de sílica preparados a partir de oligômeros de sílica e nanopartículas de titânia na presença de H_3PO_4 ; (3) nanocompósitos de titânia e sílica pré-preparados a partir de oligômeros de sílica e partículas de P25 na presença de n-octilamina.	53
Figura 22 - Modelos esquemáticos dos nanocompósitos: (a) UCATiP-2; (b) UCATiO-2..	54
Figura 23-Matriz de Caminha após recuperação em 2008, Portugal	59
Figura 24 - Aspecto das furações tamponadas após extração das amostras na Matriz de Caminha, Portugal	59
Figura 25-Hipótese da união de produtos com propriedades fotocatalíticas com hidrofugantes à base de silicone para alteração das propriedades superficiais de materiais silicosos e porosos.....	62
Figura 26 - Formas de ação dos produtos hidrofugantes nos materiais de construção porosos. (a) alteração da tensão superficial dos poros; (b) bloqueio dos poros; e (c) formação de película	62

Figura 27 - Representação do ângulo de contato entre a gota e a superfície do sólido	64
Figura 28- Representação esquemática da interação de moléculas de água com diferentes substratos	65
Figura 29- Hidrofilia e hidrofobicidade	66
Figura 30 - Ângulo de contato considerado hidrofóbico	66
Figura 31 - Tipo de molhabilidade de sólidos: superfície molhada (a);parcialmente molhada (b); e não molhante (c).....	67
Figura 32-Ângulo de contato das amostras ensaiadas. O gráfico de barras indica: superfície hidrofílica, comportamento intermediário e superfície hidrofóbica	68
Figura 33-Ilustração dos dois fenômenos distintos foto-induzidos produzidos na superfície recoberta com titânia, que após a exposição à luz UV torna-se mais hidrofílica.....	69
Figura 34 - Histerese em ângulo de contato	69
Figura 35 - Superfície rugosa com a gota de um líquido preenchendo-a totalmente segundo o modelo de Wenzel	71
Figura 36 – Fotografias visando mostrar o aspecto estético das pedras estudadas - Granito Preto São Gabriel, Mármore Travertino, Granito Cinza Mauá, Mármore Branco Cintilante e Granito Preto Piracaia – Amostras naturais do GRUPO 2	74
Figura 37 - Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$	87
Figura 38 - Equipamento de colorimetria da Engenharia Civil/IST	89
Figura 39 - Ângulo de contato que se forma pelo líquido numa superfície, com a representação das energias livres interfaciais YSG, YSL e YLG, que definem o ângulo de contato e a equação de Young	89
Figura 40 -Amostras de GCM_{IST} no ensaio de capilaridade envolvidas com plástico para reduzir área de contato	94
Figura 41-Amostras de GPP_{IST} e MTR_{IST} nas bandejas com água, para os testes de absorção de água por capilaridade	95
Figura 42- Aplicação de 7g de água na esponja e medição da esponja com a água	96
Figura 43 - Pressão aplicada com objeto	97
Figura 44- Amostra de pedra com água após o tempo de 90 s de absorção de água	97
Figura 45 - Suporte dos tubos de Karsten montados.....	99
Figura 46 - Uso do mastique para selar o cachimbo na pedra.....	100
Figura 47 - Micrografias das amostras de pó de SiO_2 obtido a partir de TEOS + Octilamina – (a) e (b) em diferentes ampliações	106
Figura 48 -Micrografias das amostras de pó do compósito SiO_2 + Octilamina + TiO_2 :(a) e (b) em diferentes ampliações	106
Figura 49 -Micrografias das amostras de pedra: (a) GPP natural; (b) GPP 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) GPP 2% TiO_2 com 1 demão	107
Figura 50 - Micrografias das amostras de pedra: (a) MBC natural; (b) MBC 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) MBC 2% TiO_2 com 1 demão	107
Figura 51 - Micrografias das amostras de pedra: (a) MTR natural; (b) MTR 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) MTR 1% TiO_2 com 1 demão.....	107
Figura 52 - Micrografias das amostras de pedra: (a) GCM natural; (b) GCM 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) GCM 1% TiO_2 com 1 demão	108
Figura 53 - Micrografias das amostras de pedra: (a) GPSG natural; (b) GPSG 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) GPSG 1% TiO_2 com 1 demão	108
Figura 54- Em GPSG 1 (a) observa-se a olho nú, alteração da coloração em função do compósito com titânia, do alto brilho da superfície e realçador de cor aplicado comercialmente na amostra - Em GCM 1 vê-se alteração maior em (b) da coloração do que na amostra (c)	112
Figura 55- Em MBGA (GRUPO 1) vê-se pontos de esbranquiçamento na amostra em função do alto brilho e pré-tratamento comercial com resina, após aplicação do compósito com titânia.....	112

Figura 56- Granito Preto São Gabriel, Mármore Travertino, Granito Cinza Mauá, Mármore Branco Cintilante e Granito Preto Piracaia – Amostras tratadas GRUPO 2....	114
Figura 57 - Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de MBC (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 2 demãos (g, h, i) condição definida para continuidade dos testes	120
Figura 58- Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de MTR (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 2 demãos (g, h, i) condição definida para a continuidade dos testes	121
Figura 59- Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de GCM (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 1 demão (g, h, i) e com 2 demãos (j, k, l), condição definida para continuidade dos testes.....	122
Figura 60- Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de GPP (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 % de TiO_2 com 1 demão (g, h, i) e 2 demãos (j, k, l) condição definida para a continuidade dos testes	123
Figura 61- Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de GPSG (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 2 demãos (g, h) e 1 % de TiO_2 com 1 demão (i, j, k) condição definida para a continuidade dos testes.....	124
Figura 62- GPP (GRUPO 2 _{IST}) ângulos de contato (a, b, c).....	125
Figura 63- GCM (GRUPO 2 _{IST}) ângulos de contato (a, b, c)	126
Figura 64- MBC (GRUPO 2 _{IST}) ângulos de contato (a, b, c)	126
Figura 65- MTR (GRUPO 2 _{IST}) ângulos de contato (a, b, c).....	126
Figura 66- GPSG (GRUPO 2 _{IST}) ângulos de contato (a, b, c)	127
Figura 67- GCM amostra T 11 do GRUPO 2 _{IST} - ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Karsten e de Esponja).....	127
Figura 68- GCM amostra T 3 do GRUPO 2 _{IST} - ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Capilaridade e de Esponja)	127
Figura 69- MBC amostra T 14 do GRUPO 2 _{IST} - ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Karsten e de Esponja).....	128
Figura 70- MBC amostra T 3 do GRUPO 2 _{IST} - ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Capilaridade e de Esponja)	128
Figura 71- Gráfico de Q_i (kg/m^2), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de GPP _{IST} natural e tratada - mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta.....	130
Figura 72- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o GPP _{IST} natural e tratado	130
Figura 73- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o GPP _{IST} natural e tratado	131
Figura 74- Gráfico de Q_i (kg/m^2), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de GCM _{IST} natural e tratada mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta.....	131
Figura 75- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o GCM _{IST} natural e tratado.....	132
Figura 76- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o GCM _{IST} natural e tratado	132
Figura 77- Gráfico de Q_i (kg/m^2), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de GPSG _{IST} natural e tratada - mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta.....	133

Figura 78- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o GPSG _{IST} natural e tratado	134
Figura 79- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o GPSG _{IST} natural e tratado	134
Figura 80- Gráfico de Qi (kg/m ²), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de MBC _{IST} natural e tratada mostra a curva do instante de absorção rápida para absorção lenta.....	135
Figura 81- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o MBC _{IST} natural e tratado	135
Figura 82- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o MBC _{IST} natural e tratado.....	136
Figura 83- Gráfico de Qi (kg/m ²), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de MTR _{IST} natural e tratada - mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta.....	136
Figura 84- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o MTR _{IST} natural e tratado	137
Figura 85- Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o MTR _{IST} natural e tratado	137
Figura 86- Gráfico de colunas para comparação do percentual médio de aumento de massa (g) entre todas as pedras, naturais e tratadas do Grupo 2 _{IST} (GPP; GCM; GPSG; MBC; MTR) em função da raiz quadrada do tempo (s)	139
Figura 87- Gráfico com os coeficientes médios de absorção de água (g/m ² s) para as pedras MBC N, MBC T, GCM N e GPP N, com 60 e 120 minutos de teste, GRUPO 2 _{IST}	142
Figura 88- Coeficiente médio de absorção de água (g/m ² s) para o GPP N _{IST} e o GPPT _{IST} de acordo com o tempo de teste (por minuto).....	143
Figura 89 Coeficiente médio de absorção de água (g/m ² s) para o GCM _{IST} N e o GCM _{IST} T de acordo com o tempo de teste (por minuto).....	143
Figura 90- Coeficiente médio de absorção de água (g/m ² s) para o GPSG N e o GPSG T de acordo com o tempo de teste (por minuto)	144
Figura 91- Coeficiente médio de absorção de água (g/m ² s) para o MBC N e o MBC T de acordo com o tempo de teste (por minuto)	144
Figura 92 -Absorção média de água (cm ³) ao longo do tempo (min) no GPP N e no GPP T	145
Figura 93- Absorção média de água (cm ³) ao longo do tempo (min) no GCM N e no GCM T	145
Figura 94- Absorção média de água (cm ³) ao longo do tempo (min) no GPSG N e no GPSG T	146
Figura 95- Absorção média de água (cm ³) ao longo do tempo (min) no MBC _{IST} N e MBC _{IST} T	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades dos minerais formadores de rochas ornamentais	26
Tabela 2- Rochas ornamentais na catedral Metropolitana de São Paulo.	39
Tabela 3- Valores de viscosidade (medidos à 25 °C), parâmetros de textura obtidos das isotermas e do método BJH para os nanocompósitos estudados	54
Tabela 4- Codificação das amostras de pedras avaliadas neste estudo	76
Tabela 5 - Características físico-químicas do pó de titânia (P25) fornecidas pelo fabricante	78
Tabela 6 - Composição mineralógica das amostras de pedras por DRX	104
Tabela 7- Tabela de massa, massa específica e volume das amostras naturais do GRUPO 1 e do GRUPO 2	105
Tabela 8- Limites estabelecidos para uso dos diferentes tipos de rochas ornamentais	105
Tabela 9- Variação de brilho nas amostras naturais e tratadas do GRUPO 2 _{IST}	109
Tabela 10 -Resultados de espectrofotometria das amostras de pedras do GRUPO 1 para os parâmetros L* a* b* com médias e DP (desvio padrão)	111
Tabela 11- Diferenças do ΔE^*_{ab} e classificação de alterabilidade	113
Tabela 12- Valores do ΔE^*_{ab} para amostras do GRUPO 1, com titânia	113
Tabela 13 Resultados de espectrofotometria das amostras do GRUPO 2 para os parâmetros L* a* b* com médias e DP (desvio padrão)	114
Tabela 14- Resultados de espectrofotometria das amostras de pedras do GRUPO 2 _{IST} para os parâmetros L* a* b* com médias e DP (desvio padrão) - comparação com dados similares do GRUPO 2, considerado o mesmo % de titânia e número de demãos por tipo de pedra	116
Tabela 15- Resultados de ΔE^* de lotes das amostras de pedras do GRUPO 2 e GRUPO 2 _{IST} (a partir de ΔL^* Δa^* Δb^*) – considerado o mesmo % de titânia e número de demãos por tipo de pedra.	117
Tabela 16- Medidas de ângulos de contato de amostras de pedras do GRUPO 1, naturais e com compósito com 2% de titânia e sem titânia; e medidas de ângulo de contato de pedras	119
Tabela 17- Medidas dos ângulos de contato do GRUPO 2 IST	125
Tabela 18- Coeficiente de capilaridade ($\text{kg/m}^2.\text{min}^{0,5}$) para cada tipo de pedra, natural e tratada e o respectivo desvio padrão, GRUPO 2 _{IST}	138
Tabela 19- Verificação do % médio de absorção de água por capilaridade, a partir da variação de massa ao longo do tempo, para cada tipo de pedra (natural e tratada) por tempo do ensaio do GRUPO 2 _{IST}	138
Tabela 20- Resultados do Método da Esponja por tipo de pedra, tratada e natural – Cálculo do $W_a(\text{g/m}^2 \text{ s})$	140
Tabela 21 -Coeficientes médios de absorção de água para as pedras naturais e tratadas com 60 min e 120 min de teste do GRUPO 2 _{IST}	142

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O tema da pesquisa se insere na área de preservação do patrimônio histórico, com o foco em proteção de pedras ornamentais, e o uso da titânia e sílica na proteção destas superfícies. A investigação é de âmbito da reabilitação de revestimentos em pedras, para ajudar a manter e a preservar o patrimônio edificado.

A área de reabilitação de construções antigas necessita de um conhecimento específico, que inclui as propriedades dos materiais (ROSA, 2013). Estudos de técnicas de caracterizações dos materiais de vedação e de acabamentos, relativos aos problemas de conservação do patrimônio arquitetônico, em função de ataques químicos, biológicos e comprometimentos estruturais e mecânicos, devem evitar erros em restauros e ampliar o repertório de soluções que possam ser aplicadas.

A identificação de problemas de preservação e de manutenção de materiais de vedação e ornamentais, em edificações históricas, possibilita uma sistematização de dados, análise da condição atual do respectivo patrimônio histórico e consolidação de experimentos com o uso de técnicas não destrutivas e preventivas.

A área de preservação do patrimônio histórico 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. O primeiro deles data de 1933, quando a cidade de Ouro Preto foi declarada monumento nacional, em reconhecimento ao seu acervo artístico e histórico e ao seu vasto patrimônio edificado, a maior parte do qual era na ocasião atribuído a Antônio Francisco Lisboa, o Aleijadinho. É nesse período que surgem: o Departamento Municipal da Cultura (1935), o SPHAN (Serviço do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional - 1936), atual IPHAN (Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional), órgão federal. Na década de 1960 é fundado, no âmbito estadual, o CONDEPHAAT (Conselho de Defesa do Patrimônio Histórico Arqueológico, Artístico e Turístico), com a função de proteger, valorizar e divulgar o patrimônio cultural no Estado de São Paulo. Nessa categoria se encaixam bens móveis, imóveis, edificações, monumentos, bairros, núcleos históricos, áreas naturais, bens imateriais, dentre outros (PINHEIRO, 2006).

Desde 1968 O CONDEPHAAT 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. Dentre os bens tombados, há o Teatro Municipal de São Paulo cuja parte da área externa foi construída em granito (SECRETARIA DA CULTURA, 2016).

Em sua dissertação de Mestrado, MACHADO (2015) descreve com detalhes dezoito tipos de rochas utilizadas em revestimentos e elementos decorativos da Catedral da Sé com os locais de aplicação e as condições atuais das pedras. Cita-se o uso do Granito Cinza Mauá, de mármore branco e do Travertino, na arquitetura eclesiástica da Catedral Metropolitana de São Paulo.

MACHADO descreve também, entre as rochas mais utilizadas em edifícios do centro histórico de São Paulo, o Monzonito Preto Piracaia, citado também em outras pesquisas pela sua utilização nestas edificações, como em DEL LAMA et al. (2015) e em GIMENEZ (2018).

Como citação de CAVICCHIOLI (2016), em Seminário sobre Ciência da Conservação realizado na FAUUSP, todos os materiais têm uma tendência mais ou menos acentuada a sofrerem degeneração com o passar do tempo e, evidentemente, os bens do patrimônio cultural e artístico também são sujeitos à degradação. A natureza e a rapidez da degradação dos materiais são sinergicamente afetadas por fatores ambientais, tais como calor, umidade, radiação luminosa e poluentes gasosos.

No setor de edificações, a área de pesquisa mais desenvolvida sobre o fenômeno da deposição de poluentes atmosféricos foca os 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. (MARANHÃO, 2009, p.3).

MARANHÃO (2009) destaca em sua tese a importância de vedações externas serem tratadas com métodos que contribuam para a sustentabilidade do ambiente

construído, para reduzir o consumo de energia, os custos de manutenção e contribuir para despoluição da atmosfera urbana. Utilizou a titânia e hidrofugante para estudos de redução de manchas, visando fácil aplicação e manutenção, inclusive no pós-uso.

Os poluentes atmosféricos que provocam manchas nas edificações são, predominantemente, compostos por resíduos de combustíveis fósseis e possuem uma composição química contendo SO_x, NO_x e derivados de carbono (PIO et. al.,1998). Esses compostos, quando em contato com a água de chuva, transformam-se em produtos ácidos e provocam degradações nos edifícios. O ataque por dióxido de enxofre contido na poluição atmosférica provoca alterações de coloração em calcários ornamentais, cuja cor passa a ser mais amarelada (GROSSI, 2013; MACHADO 2015).

O fenômeno de absorção de água das superfícies pétreas, tem como um dos resultados dessa ação física, a formação de manchas e consequente modificação das características estéticas. A umidade ascendente por capilaridade, por exemplo, pode provocar manchamentos isolados e alterações cromáticas. “De fato, a maior parte das patologias de manchamento é decorrente da infiltração ascendente de umidade, através da percolação de soluções também responsáveis pelo surgimento de eflorescências e escamações na superfície dos revestimentos” (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009, p. 42).

A eflorescência, formação de material esbranquiçado, geralmente sem coesão e comumente composto por sais solúveis, gera alterações de superfície das rochas nas edificações. Comprometimentos como crosta, filme, sujidade, grafite e incrustação também ajudam a alterar cromaticamente as superfícies das pedras (KUZMICKAS, 2013).

FIORETTI (2007) verificou a influência das características físico-químicas das rochas no manchamento frente à umidade de revestimentos pétreos, para subsidiar recomendações de uso. Com esta análise foi possível avaliar o contraste de cor da rocha ornamental no estado seco e no estado úmido e verificar a alterabilidade de cinco tipos diferentes de granitos, de coloração amarela, cinza, vermelha, verde e preta. Também, avaliou-se que o tipo de acabamento e polimento (menor ou maior brilho), influência no teor de absorção de água.

Um tema de importância hoje é o uso de métodos não destrutivos na área da ciência da preservação: AUGUSTO e DEL LAMA (2011) ressaltam esses métodos, por não subtrair amostras diretamente dos monumentos e edificações de valor histórico, preservando assim, a integridade e produzindo grande volume de dados obtidos in situ, sendo, desta forma, mais viáveis e adequados para os estudos relacionados ao patrimônio cultural edificado.

Os tratamentos de rochas com materiais à base de titânia já são usados com sucesso em vários tipos de elementos de construção (mesmo para fins comerciais), como citado por NOGUEIRA e JARDIM (1998). Foram desenvolvidas tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes; vidros e espelhos antiembassantes, onde a característica super-hidrofílica da titânia, quando iluminada com luz UV, é aproveitada. No que se refere ao uso da titânia em superfícies pré-existentes, há importantes pesquisas e aplicações em edificações de valor de patrimônio histórico, destacando-se a aplicação em camadas exteriores de pedras, uma vez que a maioria dos processos de degradação começa a partir dessas camadas (QUAGLIARINI et al., 2013; FRANZONI et al., 2014; MUNAFO, 2015).

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. Os custos de manutenção com essa linha de produto são considerados baixos, em face de outras soluções, e sem alterar as características originais de substratos tratados, necessidade primordial para preservar a aparência das superfícies que recebem a aplicação (FRANZONI et al., 2014).

Até mesmo atos de conservação, como processos simples de limpeza, se executados de forma inadequada podem gerar danos ao material. A utilização de nanopartículas de TiO_2 como tratamento autolimpante pode contribuir para a conservação de elementos pétreos do patrimônio arquitetônico e cultural, preservando seu aspecto original e funcionando como um sistema de proteção ativo e preventivo pela degradação de partículas orgânicas e inorgânicas depositadas na superfície e evitando possíveis danos e custos financeiros com procedimentos contínuos de manutenção. (VIEIRA, 2016).

Em sua dissertação de mestrado, ALBUQUERQUE (2012) analisa, entre outras propriedades, o percentual de transmitância da titânia, tendo sido observado que a aplicação deste óxido diminui a absorção da luz natural ou artificial incidente, o que significa que restringe a ação dos raios de luz que podem acelerar a degradação da superfície em estudo.

O dióxido de titânio, TiO_2 , também denominado titânia, é um material bem conhecido devido às suas propriedades superficiais, sendo uma de suas aplicações de destaque como fotocatalisador. Além disso, são vantagens, a ausência de toxicidade, o baixo custo, insolubilidade em água, estabilidade química e possibilidade de ativação pela luz solar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

É importante que o material a ser utilizado para preservação de rochas apresente, além das características citadas, o comportamento hidrofóbico, pois o comportamento hidrofílico, característico da titânia, pode fazer com que a água penetre na rocha, aumentando a velocidade de degradação. Neste sentido, o compósito titânia-sílica tem sido considerado promissor devido ao caráter hidrofóbico, estabilidade térmica e resistência à radiação, quando sua porosidade e área de superfície são bem controladas (JUNG et PARK. 2000, PINHO et MOSQUERA, 2011, 2013).

PINHO e MOSQUERA. (2013) desenvolveram um nanocompósito titânia-sílica, que penetra na rocha, mantém as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 e possível ação consolidante. 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. Os autores estudaram a influência do tamanho das partículas formadas no desempenho do produto quando aplicado na rocha (propriedades fotocatalíticas, adesão na superfície, consolidação do substrato), características hidrofóbicas e propriedades estéticas dos produtos sintetizados.

Tendo em vista as considerações apresentadas sobre o presente tema de trabalho, pode-se afirmar que as pesquisas na área de preservação do patrimônio histórico têm unido profissionais e pesquisadores de diferentes setores, tais como, físicos, químicos, historiadores, curadores, conservadores, restauradores, arqueólogos e arquitetos. Visa-se, desta forma, desenvolver estratégias de manutenção

preventiva, monitoramento e controle, a partir da análise dos condicionantes históricos do sistema construtivo empregado, verificação das modificações, estratificações, reformas ou desastres ocorridos com a respectiva edificação, e caracterização física e química dos materiais. O presente trabalho está inserido neste contexto com o objetivo de desenvolver e testar materiais com titânia e sílica para preservação de granitos e mármore que constituem monumentos históricos.

As pedras escolhidas para a pesquisa são carbonáticas (mármore branco e travertino) e silicáticas (como o Granito Cinza Maúa, propriamente dito, o Norito Preto São Gabriel e o Monzonito Preto Piracaia). A pesquisa tem um diferencial na aplicação de compósito com titânia, em superfícies pétreas de matiz médio a escuro, excetuando-se as carbonáticas, usuais em estudos similares e claras.

Optou-se por utilizar amostras frescas das pedras consideradas como de revestimento - de pisos ou de paredes-, material não estrutural, classificado como ornamental, podendo ter algum nível de tratamento polido. A utilização de amostras frescas considera o cuidado com as rochas constituintes do patrimônio histórico, pois muitas vezes se desconhece o comportamento físico e químico dessas rochas, seguindo-se a linha de utilização de métodos não destrutivos na avaliação dos materiais pétreos, pois “em diversos casos, nunca foram submetidas a estudos técnicos que assegurassem sua aplicação em obra” (GIMENEZ, p.19, 2018).

Os métodos não destrutivos têm sido uma ferramenta bastante utilizada por conservadores - restauradores devido a sua facilidade de aplicação tanto in situ como em laboratório, consistência dos dados obtidos, e claro, por não ser necessária a coleta de amostras in situ (GROSSI, 2013).

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliação da influência da aplicação de compósito titânia-sílica na proteção e preservação de superfícies de diferentes pedras ornamentais, para posterior uso em edificações declaradas como de preservação histórica, por meio de técnicas não destrutivas. Os ensaios foram realizados com amostras genéricas de diferentes granitos e mármore. O compósito foi sintetizado a partir de titânia comercial (Aeroxide®TiO₂ P25) e tetraetilortosilicato (TEOS), pelo método de mistura física dos reagentes e formação “in situ” de sílica amorfa, na presença de um surfactante.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Avaliação da superfície dos granitos e dos mármore antes e após a deposição do compósito titânia-sílica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da composição das fases por difração de raios X (DRX) e da massa específica por picnometria a Hélio.

2.2.2. Verificação do desempenho estético das superfícies das pedras ornamentais, por meio de técnicas de colorimetria e de brilho, para avaliação da influência da titânia na variação de cor e de brilho para as diferentes pedras.

2.2.3. Verificação do comportamento de molhabilidade das pedras ornamentais com o compósito aplicado com TiO₂, por meio de testes de ângulo contato e de absorção de água.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Classes de rochas ornamentais

O termo rocha é usado para descrever uma associação de minerais que, por diferentes motivos geológicos, acabam ficando intimamente unidos. Dependendo do processo de formação, a força de ligação dos grãos constituintes varia, resultando em rochas “duras” e rochas “brandas” (GOMES, 1984).

A composição mineralógica e as características texturais e microestruturais são fatores determinantes ante os esforços mecânicos de abrasão e compressão aos quais as rochas são submetidas durante sua produção, até as fases de beneficiamento das placas e de acabamento final definido (SILVA e CASTRO, 2012).

CARVALHO (2010) cita o uso das rochas com função ornamental desde 3.000 a.C., pelos mesopotâmios. Os egípcios as empregaram como elementos estruturais de grandes edificações e os gregos por meio da escultura e da arquitetura. Com os romanos tem-se exemplificado o uso nas obras públicas da Antiguidade. Por volta do ano 80 a.C. “os romanos começaram a utilizá-las em revestimento de grandes construções de alvenaria, principalmente por motivos estéticos dando a estas obras um aspecto opulento e duradouro, com isso tornaram-se os pioneiros nesta modalidade” (CARVALHO, 2010, p. 3).

As rochas ornamentais e de revestimento apresentam várias nomeações, como: pedras naturais, rochas lapídeas, rochas dimensionais e materiais de cantaria. Após a extração em blocos ou placas, são cortadas e passam por esquadrejamento, polimento, lustro, etc. As rochas que aceitam polimento e recebem calibração, como os mármore e granitos, podem ser denominadas também, como processadas especiais (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009). Estas rochas inserem-se em um importante setor da economia mundial, uma das mais promissoras áreas do setor mineral, sendo que os granitos e os mármore são as principais pedras ornamentais, do ponto de vista comercial. São especialmente utilizadas em pisos e fachadas, em obras de construção civil. (CARVALHO, 2010).

Importante também destacar o uso como elementos ornamentais, desde a aplicação na arte estatutuária, arte funerária, como no mobiliário ou em outras peças decorativas (FRASCÁ, 2014).

Segundo a norma ABNT NBR 15012:2003, a rocha ornamental é um “material rochoso natural submetido a diversos graus ou tipos de beneficiamento, utilizado para exercer função estética”.

FRASCÁ (p. 2, 2003) cita a ASTM C119 (ASTM, 2001a), que nomeia a *dimension stone*, como uma “pedra natural selecionada, aparelhada ou cortada em tamanhos e formas especificados ou indicados, com ou sem uma ou mais superfícies mecanicamente acabadas”.

A CHIODI FILHO (2018) cita os termos utilizados para indicação do tipo de rocha ornamental, como associados a três grupamentos litológicos composicionais: rochas silicáticas, rochas carbonáticas e rochas silicosas. Destacam-se quatro grandes tipos: granitos, mármore, quartzitos e ardósias. Na Tabela 1 são apresentadas as características dos minerais que podem compor estas rochas. Trata-se dos principais elementos constituintes, no caso dos granitos, quartzo, feldspato e mica, e no caso dos mármore, calcita e dolomita.

Tabela 1- Propriedades dos minerais formadores de rochas ornamentais

- Minerais formadores de rochas ornamentais	Dureza (Escala Mohs)	Dureza	Planos de Clivagem	Resistência ao Impacto	Resistência a Ataques químicos
Quartzo	7	Alta	Não tem	Alta	Muito alta
Feldspato	6	Alta	Dois planos	Moderada	Alta
Calcita e/ou Dolomita	3 a 4	Baixa	Três planos	Baixa	Baixa
Micas	1 a 2	Muito baixa	Único plano	Baixa	Moderada

Obs.: A Escala de Mohs indica a resistência dos minerais ao risco: de 1(talco) a 10 (diamante).
Fonte: Autora

O padrão cromático é o principal atributo considerado para qualificação comercial de uma rocha e de acordo com as características cromáticas os materiais podem ser indicados como: clássicos, comuns ou excepcionais (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009; CAMARGO, 2013).

3.1.1. Mármore

Esta classe de rochas de revestimentos como carbonáticas (compostas por carbonatos). Inclui os calcários, como principais rochas, como limestones e

dolomitos, sendo os mármorees seus correspondentes metamórficos. Os calcários são rochas sedimentares compostas principalmente de calcita (CaCO_3) e os dolomitos são também sedimentares formados, sobretudo, por dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Essas rochas carbonáticas são constituídas por 50% ou mais dos minerais calcita e dolomita (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009; CHIODI, 2018).

CHIODI FILHO e RODRIGUES (2009, p.13) definem que “no setor de rochas ornamentais e de revestimento, o termo mármore é empregado para designar todas as rochas carbonáticas, metamórficas ou não, capazes de receber polimento e lustro”.

GIMENEZ (2018, p. 33 e 34) cita os mármorees da região de Itaoca, município de Cachoeiro do Itapemirim no Espírito Santo, com composição calcítica e/ou dolomítica, sendo que “na exploração para uso como rochas ornamentais, os dolomíticos são mais utilizados devido a sua melhor resistência”. A autora não relacionou monumentos específicos de mármorees dessa região, “embora haja vários exemplos de monumentos em outros tipos de mármore na cidade de São Paulo, tais como, A Menina e o Bezerro de Pierre Chistophe, Amor Materno de Charles Louis Eugène Virion e Anhanguera de Luiz Brizzolara”.

Constituem exemplos brasileiros, o mármore Branco Paraná, do estado do Paraná e os diversos mármorees de Cachoeiro de Itapemirim, no estado do Espírito Santo, entre os quais, o Mármore Branco Cintilante (CHIODI FILHO, 2018). Este Mármore Branco Cintilante (Figura 1) foi utilizado na pesquisa e exemplifica assim, o uso de mármorees brancos, de forma genérica, em patrimônio histórico.

Figura 1- Fotografia da superfície de Mármore Branco Cintilante

Fonte: Autora

MACHADO (2015) também cita aplicações de mármore branco na Catedral da Sé, sem registro de procedência e não tendo sido identificado como mármore importado.

Os travertinos são as rochas sedimentares de cor geralmente bege e bandamento irregular e estrutura vacuolar, em geral, “formadas por precipitação química de carbonato de cálcio em ambientes de água doce. A presença de impurezas pode determinar variações cromáticas amareladas, marrons e até avermelhadas” (CHIODI FILHO, 2018, p. 4).

Suas estruturas e texturas mais heterogêneas, com as cavidades, distinguem o travertino das rochas comercialmente classificadas como mármore e limestone. Um exemplo brasileiro é o mármore Bege Bahia ou Marta Rocha e a pesquisa utiliza o Travertino importado (Figura 2), sem especificar a origem (Itália ou Turquia).

Figura 2- Fotografia da superfície de Mármore Travertino

Fonte: Autora

3.1.2. Granitos

Embora coesa e muitas vezes, dura, a rocha não é homogênea, pode não ter a continuidade física de um mineral e pode ser subdividida em todos os seus minerais constituintes, como é o caso do granito (GOMES, 1984).

O termo granito é utilizado para identificar um amplo conjunto de rochas silicáticas granulares e compactas, de estrutura orientada ou não, com diferentes associações de quartzo, feldspatos, micas, anfibólios e vários outros minerais acessórios. Há neste grupo também os gnaisses e os pegmatitos (CHIODI FILHO, 2018).

Nas rochas silicáticas o quartzo é reconhecido como o mineral incolor ou fumê, geralmente translúcido, os feldspatos são normalmente, os principais balizadores do padrão cromático e a cor negra é conferida por minerais máficos, como anfibólio (hornblenda) e mica (biotita). A “textura das rochas silicáticas é determinada pela granulometria e hábito dos cristais, e a estrutura definida pela distribuição desses cristais” (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009, p. 13).

Em relação ao teor de sílica (SiO_2), os granitos podem ser classificados em rochas ácidas, “pois apresentam teor de SiO_2 maior que 65% do volume total de sua composição química. Macroscopicamente são rochas com conteúdo de quartzo de médio a alto (maior que 10%)” (CLEMENTE, 2004).

FRASCÁ (2003, p. 3) destaca “as rochas graníticas, pela sua durabilidade e enorme variedade de cores e padrões texturais e estruturais”, com maior aplicação nos revestimentos exteriores de pisos e fachadas.

O Granito Cinza Mauá (Figura 3), indicado como uma verdadeira rocha granítica, é extraído no município de Ribeirão Pires. Esta rocha é classificada como biotita monzogranito porfirítico. Tem em sua composição biotita, quartzo e feldspato. Em visão macroscópica é fácil identificar a presença de fenocristais de feldspato potássico de cor branca (GIMENEZ, 2018).

Figura 3- Fotografia da superfície de Granito Cinza Mauá

Fonte: Autora

O Preto São Gabriel (Figura 4), é um tipo de gabro, conhecido comercialmente, como Granito Preto, “trata-se de um quartzo norito, um gabroide representante dos Complexos intrusivos do estado do Espírito Santo, com textura ígnea preservada”

(MACHADO, 2015, p. 60). É uma rocha com mais baixa resistência mecânica, concentração de SiO_2 e maior presença de minerais máficos, o que lhe confere menor redução de sua resistência mecânica (MACHADO, 2015).

Figura 4- Fotografia da superfície do Granito Preto São Gabriel

Fonte: Autora

A rocha ornamental, chamada Granito Preto Piracaia (Figura 5), constitui o nome comercial dos monzonitos inequigranulares de granulação fina, fina/média e média a localmente porfiríticos, de coloração cinza a cinza-escuro do Maciço Piracaia, situado nos arredores da cidade homônima, no nordeste do Estado de São Paulo (GODOY e ARRAIS, 2004).

O Monzonito Preto Piracaia possui cor cinza escuro, obtendo-se a cor preta somente após processo de polimento. Visualmente identifica-se percentagem elevada de biotita, feldspato e mineral máfico (GIMENEZ, 2018).

Figura 5-Fotografia da superfície de Granito Preto Piracaia

Fonte: Autora

“Os predicados de uma rocha são influenciados pela composição mineralógica, textura, arranjo dos minerais, número de vazios e grau de alteração. Visto que estes materiais são de natureza diversificada, há a necessidade de conhecer suas propriedades”. Os ensaios e análises são executados assim, para conhecer as propriedades físicas, físico-mecânicas e petrográficas (CARVALHO, 2010, p.9).

3.1.3. Acabamentos das pedras ornamentais

As pedras ornamentais, em geral, apresentam polimento. Esta tecnologia de beneficiamento permite obter acabamentos em três níveis: levigamento, polimento ou lustro. Segue uma descrição do processo:

O processo de polimento é dividido em três partes (levigamento, polimento e lustro), nas indústrias o “fechamento” dos poros ocorre após a etapa de levigamento (abrasivo 120#), onde os poros da placa são preenchidos em um procedimento de resinagem (aplicação de resina e secagem em estufa esse método ressalta a cor do material e gera uma superfície mais uniforme. A rocha depois de seca em estufa é recolocada na politriz para o início do polimento e em seguida, o lustro da placa. (CAMARGO, 2013, p. 33).

De acordo com FRAZÃO e FARJALLAT (1996), o levigamento ou desbaste representa a retificação das chapas, com criação de superfícies planares e paralelas, porém ainda ásperas. O polimento retira a aspereza e proporciona o “fechamento” dos grãos minerais, criando uma superfície lisa, mas não brilhante. O polimento é executado com a intenção de obter o brilho, por meio do espelhamento das faces dos cristais constituintes da rocha, na superfície lisa. Todas estas operações são efetuadas em politrizes.

O “fechamento”, aplicação da resina, ocorre em espaços ou depressões que algumas placas podem apresentar no processo de polimento (SILVEIRA, 2007).

Quanto ao brilho, CAMARGO (2013) o define como a capacidade de reflexão da luz visível incidente, ou seja, o aspecto geral de uma superfície quando reflete a luz.

Tanto o grau do brilho ou a necessidade de fechamento de poros com resinas estão relacionados com a mineralogia, tamanho dos cristais, direção de corte em relação à orientação dos cristais, preenchimento de micro e de macro descontinuidade, textura, arranjo do mineral, grau de alteração, entre outros fatores.

CAMARGO (2013) avaliou que rochas diferentes respondem de formas distintas frente ao processo de polimento. Esse processo pode ser avaliado com métodos de análise de imagens. Também é determinante a alteração da superfície em função do tipo de politriz e abrasão, utilizados no processo. Em geral, a granulometria de abrasivos segue a numeração 12-36-48-60-120-220-320-400-600-1200-2000-3000 e lustro final. No processo de polimento quanto maior a numeração, mais fino o abrasivo. O abrasivo mais fino vai eliminando os riscos deixados pelo abrasivo anterior, mais grosso.

De modo geral, o polimento se caracteriza na redução da rugosidade das superfícies das placas rochosas, o que implica em retirada de material, por meio do uso dos abrasivos que, a partir do atrito gerado pela ação destes, em movimento sobre a placa, transforma a superfície rugosa e opaca, em plana com uma determinada intensidade de brilho. Por meio desse desgaste são ressaltadas a coloração, a textura e a aparência do material (CAMARGO, 2013). Como exemplo, o Granito Preto Piracaia possui cor cinza escuro, obtendo-se a cor preta somente após processo de polimento (GIMENEZ, 2018).

CAMARGO (2013, p. 26) cita que além das máquinas de polir imprimirem à superfície o brilho e o “fechamento” dos contatos dos grãos minerais, há variantes operacionais importantes, tais como, “a água cujas funções são: diminuir a temperatura de atrito entre o rebole abrasivo e a rocha e retirar os fragmentos de rocha e de abrasivos através de centrifugação”. Também são determinantes o tipo de politriz e de abrasão utilizados para a alteração da superfície da rocha.

Neste sentido o carregamento dos rebolos abrasivos deve ser citado no processo operacional:

Muitas vezes a pressão de carregamento nos rebolos abrasivos, durante o polimento, supera a resistência mecânica do material, gerando a quebra e a abertura dos poros. Especificamente em granitos, as variáveis que mais influem nas propriedades mecânicas são: tamanho e forma dos grãos, grau de embricamento, tipo de contato e composição mineralógica. (RIBEIRO et al., 2004).

CHIODI FILHO e RODRIGUES (2009, p. 50) ressaltam que as empresas fornecedoras de placas de rochas ou elementos decorativos, “devem apresentar informações gerais e específicas sobre os materiais ofertados para seus clientes”, como base orientativa para a correta aplicação e conservação dos mesmos. Os parâmetros de referência são desde a identificação, com a designação e a procedência do respectivo material, incluindo a empresa produtora e beneficiadora, até a informação sobre o tipo de polimento das chapas, se com ou sem resinamento.

As rochas com o uso, podem ser submetidas às seguintes solicitações:

- Ataque por produtos de limpeza;
- Atrito e desgaste;
- Impacto físico;
- Ação das intempéries;
- Líquidos agressivos;
- Ar e gases poluentes.

Dentre as alterações encontradas em revestimentos de placas pétreas destacam-se: perda de brilho, manchamento, alteração de cor e degradação física (SILVA et al., 2008). Os autores destacam nos seus estudos a perda de brilho para as placas ornamentais.

3.2. Patrimônio histórico

As cidades apresentam ricas histórias a serem contadas para as novas e futuras gerações. O patrimônio cultural, por sua vez, muitas vezes é constituído por riquezas naturais por vezes esquecidas ou até mesmo desconhecidas; é preciso

resgatar esse patrimônio. Preservá-lo não somente in situ, mas também ex situ, no monumento arquitetônico (MACHADO e DEL LAMA, 2015).

Neste sentido, destaca-se o patrimônio do Centro Histórico de São Paulo, com ênfase do denominado Triângulo Histórico (Figura 6).

Durante seus três primeiros séculos de existência, São Paulo esteve contida ao seu sítio original, no chamado “triângulo histórico”, delimitado em seus vértices pelo Convento de São Francisco, o Convento do Carmo e o Mosteiro de São Bento, a leste do Vale do Anhangabaú. (KERR, 2018, p. 33).

Figura 6 - Triângulo Histórico da cidade São Paulo. Em destaque as igrejas que delimitam o polígono além da Catedral Metropolitana de São Paulo e da igreja do Pátio do Colégio

Fonte: http://www.vivaocentro.org.br/media/317052/mapa_triangulo.pdf

TOLEDO (1996, p. 37) cita que o Triângulo começou a mudar a forma em 1873. Quando as “ruas da Imperatriz (Rua XV de Novembro), São Bento, Direita, o Largo do Rosário (Praça Antônio Prado) e o Largo da Sé receberam, pela primeira vez na Cidade, um novo tipo de calçamento: os paralelepípedos de granito”.

A planta da cidade de São Paulo de Henry B. Joynerm, referente ao ano de 1881, já identificava a expansão da cidade por meio de novos loteamentos que configuravam novos bairros no vetor oeste e noroeste. A transposição do ribeirão Anhangabaú se dava pelo Largo da Memória e pela Avenida São João.

A partir desse ano e com a iluminação a gás tendo sido implantada a partir de março de 1872 ocorre a gradual renovação do núcleo central da Cidade. Surge a primeira linha de bondes de tração animal, unindo a Estação da Luz ao Largo da Sé (TOLEDO, 1996).

A Cidade era uma vila e “em 1872 tinha pouco mais de 30 mil habitantes e restrita ao Triângulo Histórico (cujos vértices são o Mosteiro de São Bento, a Igreja de São Francisco e a Igreja da Ordem Terceira do Carmo)”.¹

TOLEDO (1996, p. 40) cita que a partir de 1875 “os fazendeiros começaram a estabelecer suas residências na Capital.” Os fazendeiros com suas respectivas famílias geraram um “movimento pioneiro” nas últimas décadas do século XIX, que resultou num renascimento para São Paulo.

Essa renovação da Capital expande o Triângulo Histórico na formação do Centro Histórico. No Distrito da Sé (Figura 7) encontra-se a maior parte dos edifícios que retratam a história da cidade, como o Pátio do Colégio, local da fundação da cidade em 1554, pelos jesuítas. Outras edificações históricas são incluídas nesse núcleo histórico, como: o Mosteiro de São Bento; o Edifício Martinelli, primeiro arranha-céu da América do Sul; a Bolsa de Valores de São Paulo; o Centro Cultural Banco do Brasil e a Catedral da Sé - e onde há o marco zero da Capital.²

¹ <http://www.capital.sp.gov.br/cidadao/cultura/roteiros-tematicos/arquitetura-no-centro-historico>, consulta em agosto de 2019

² <http://www.capital.sp.gov.br/cidadao/cultura/roteiros-tematicos/arquitetura-no-centro-historico>, consulta em agosto de 2019

Figura 7-Malha da atual configuração urbana do Centro de São Paulo, com delimitação dos Distritos da República e Sé

Fonte: Adaptado de http://geosampa.prefeitura.sp.gov.br/PaginasPublicas/_SBC.aspx#

A parte da região central da cidade foi incluída posteriormente, no uso da expressão "Centro Histórico", correspondendo, hoje, ao distrito da República, localizado na extremidade do Viaduto Santa Ifigênia até o Viaduto do Chá. Esta região concentra uma quantidade bastante considerável de edificações históricas da cidade de São Paulo, como o Theatro Municipal, a Ladeira da Memória, a Biblioteca Municipal Mário de Andrade e a Praça da República, recebendo oficialmente, a designação de "Centro Novo".³

MACHADO e DEL LAMA (2015) apresentam uma lista de edificações de ordens religiosas, dentro do Triângulo Histórico da cidade de São Paulo, como a igreja do Pateo do Collegio, a exemplo, com Granito Cinza Mauá nas colunas do arco e na soleira da porta principal. A última reforma teve influência do arquiteto Claudio Pastro, quando recebeu mármore branco no chão das laterais. Destacam também, a geologia eclesiástica da Igreja da Ordem Terceira do Carmo, como exemplo, o piso em mosaico de mármore branco e preto, ambos, de origens desconhecidas (Figura 8).

³ <http://www.capital.sp.gov.br/cidadao/cultura/roteiros-tematicos/arquitetura-no-centro-historico>, consulta em agosto de 2019.

Figura 8-Igreja da Ordem Terceira do Carmo, faz parte do Triângulo Histórico de São Paulo, com destaque para o piso de mosaico de mármore branco e preto

Fonte: MACHADO e DEL LAMA (2015, p. 146)

Citam também, as rochas ornamentais presentes na igreja de São Francisco (Cinza Mauá) e na Igreja do Mosteiro de São Bento (Basílica Nossa Senhora da Assunção) o uso do Mármore Carrara, de procedência da Itália. E de relevância, há a Catedral Metropolitana Nossa Senhora de Assunção de São Paulo (Figura 9), com predominância do Granito Cinza Mauá (Figura 10) da pedreira de Ribeirão Pires, SP (MACHADO e DEL LAMA, 2015).

Figura 9 - Catedral Metropolitana de São Paulo, com 111 metros de comprimento, 46 de largura e duas torres com 92 metros de altura

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Centro_Hist%C3%B3rico_de_S%C3%A3o_Paulo

Figura 10 - Coluna em Granito
Cinza Mauá – parte superior
externa da Catedral

Fonte: MACHADO e DEL LAMA (2015, p. 146)

“A catedral e a sua praça fronteira sempre desempenharam um importantíssimo papel cívico, além do religioso. Este tombamento representa perfeitamente a finalidade da sua intenção: a de transmitir para as futuras gerações as referências da obra e do engenho das gerações passadas, com vistas à consolidação de uma identidade cultural no presente”⁴, nota de José Eduardo Lefèvre, que foi presidente do Condephaat no período de 2/2016 a 2/2017.

A decisão de tombamento pelo Condephaat teve por base a importância religiosa e histórica da Praça da Sé e da Catedral Metropolitana, “constituem testemunhos materiais da transformação da vila colonial em metrópole, do Império em República, dos bondes em metrô e das diversas formas de sociabilidade e cultura ao longo de seus quase 500 anos de existência”, contextualiza a Unidade de Preservação do Patrimônio Histórico (UPPH).⁵

A Catedral da Sé começou a ser erguida em 1913 e foi inaugurada em 1954, no IV Centenário da cidade. Ocupa o mesmo local da primeira igreja matriz paulistana, demolida anteriormente. Foi projetada pelo engenheiro e arquiteto alemão Maximilian Emil Hehl (1861-1916), antigo professor da Escola Politécnica da USP. Em seu acabamento, cita-se que foram utilizadas 800 toneladas de mármore.

Quanto a outros detalhes, há o altar lateral (Figura 11) em Mármore Branco Carrara da Itália, material também usado na pia batismal; e o mosaico do piso da Capela do Santíssimo, com Travertino de Tívoli (Itália), mármore vermelho e preto. O cibório foi executado em mármore branco (MACHADO e DEL LAMA, 2015).

⁴ <https://sao-paulo.estadao.com.br/noticias/geral,estado-tomba-praca-e-catedral-da-se,10000059134>

⁵ <https://sao-paulo.estadao.com.br/noticias/geral,estado-tomba-praca-e-catedral-da-se,10000059134>

Figura 11 - Altar lateral da Catedral Metropolitana de São Paulo, em Mármore Branco Carrara, proveniente da Itália

Fonte: MACHADO e DEL LAMA (2015, p. 147)

Na Cripta encontra-se Monzonito (comercialmente denominado Granito Preto Piracaia), encerrando as capelas mortuárias dos bispos, indicado como Granito Preto. No piso de toda a Catedral encontram-se dois tipos de granito (cinza e preto), Na Tabela 2 é mostrada a diversidade de rochas ornamentais utilizadas na Catedral Metropolitana da Sé.

Tabela 2- Rochas ornamentais na catedral Metropolitana de São Paulo

Litologia:	Designação comercial	Proveniência
Filito		Alumínio (SP)
Granito	Itaquera	São Paulo (SP)
Granito	Cinza Mauá	Ribeirão Pires (SP)
Granito	Preto São Gabriel	São Gabriel da Palha (ES)
Mármore	Carrara	Itália (Carrara)
Mármore	Amarelo Siena	Itália (Monte D'Elsa)
Mármore	Vermelho Portassanta	Itália (Caldana)
Mármore (de cor preta)		(desconhecida)
Monzonito	Preto Piracaia	Piracaia (SP)
Pórfiro	Pórfiro Imperial	Egito
Serpentinito	Verde Saint-Denis	Itália (Vale d'Aosta)

Fonte: MACHADO e DEL LAMA (2015, p. 147)

Além de monumentos, as igrejas paulistas – sobretudo as do Triângulo Histórico – contam a história dessa grande São Paulo. Falam-nos de arquitetura, de geologia, de geografia e história (MACHADO e DEL LAMA, 2015).

GIMENEZ (2018) também pesquisou rochas, como o Granito Itaquera, o Granito Cinza Mauá e o Monzonito Preto Piracaia, pela larga utilização em obras históricas, monumentos, e jazigos dos cemitérios da cidade de São Paulo, sendo oriundas da região e cidades próximas. Incluiu o Gnaisse Facoidal que foi o representante da cidade do Rio de Janeiro, sendo utilizado desde o período colonial devido à sua disponibilidade e durabilidade. Escolheu do Espírito Santo um mármore oriundo da

região de Itaoca, no município de Cachoeiro do Itapemirim, para representar a aplicação de mármore branco desconhecidos.

O Monzonito Preto Piracaia está entre as rochas mais utilizadas em edifícios do centro de São Paulo. GIMENEZ (2018) cita sua presença no Edifício da Caixa Econômica Federal, conhecido como Caixa Cultural (Figura 12) localizado nas proximidades da Praça da Sé, no pórtico de entrada do Banco de São Paulo, na base do Edifício Sampaio Moreira, entre outros (DEL LAMA et al., 2014).

Figura 12 - Uso do Monzonito Preto Piracaia na Caixa Cultural

Fonte: <http://www.igc.usp.br/index.php?id=903>

A utilização do Granito Cinza Mauá é encontrada facilmente na região metropolitana de São Paulo, sendo diversas as suas aplicações (GIMENEZ, 2012). A rocha é explorada e comercializada até os dias atuais como rocha de revestimento. GIMENEZ (2018) ressalta historicamente seu uso na cidade, no Monumento às Bandeiras de Victor Brecheret, na fachada da biblioteca municipal Mário de Andrade, no revestimento da Catedral Metropolitana, no túmulo da Família Botti, na escultura “Grande Anjo” de Victor Brecheret no Cemitério da Consolação e no calçamento do centro velho (GIMENEZ, 2012; RODRIGUES e DEL LAMA, 2013; KUZMICKAS, 2013; MACHADO, 2015).

Quanto ao mármore branco, GIMENEZ (2012) relata que não foi possível relacionar monumentos confeccionados especificamente com este litotipo, embora haja vários exemplos de monumentos em outros tipos de mármore na cidade de São Paulo, tais como, “A Menina e o Bezerra” de Pierra Chistophe, “Amor Materno” de Charles Louis Eugène Virion e “Anhanguera” de Luiz Brizzolara.

A seguir são apresentadas algumas imagens de edificações do Centro Histórico e as condições atuais (Figuras 13 a 16).

Figura 13 – Fachada da antiga sede do Banco do Brasil no Centro Histórico de São Paulo e atual Centro Cultural, com revestimento em Granito Itupeva e detalhe com diferente tipo de acabamento e polimento

Fonte: Autora

Figura 14 - Prédio do antigo Tesouro, hoje com outro uso comercial, situado no Centro Histórico da cidade de São Paulo

Fonte: Autora

Figura 15 - Trabalho de cantaria com Mármore Travertino no Edifício da antiga sede do Tesouro, no Centro Histórico de São Paulo, com detalhes da condição atual do Travertino

Fonte: Autora

Figura 16- Detalhes de pisos com aplicação de pedras, destacando-se mármores brancos (a, b) em entrada de edifício particular e (c) no calçamento do Largo de São Bento – Centro Histórico de São Paulo

Fonte: Autora

Uma menção deve ser feita ao Mausoléu do Soldado Constitucionalista em função do uso extenso do Travertino, mesmo situado fora do Triângulo Histórico central. Este monumento, constituído de obelisco e de cripta, ganhou o concurso público promovido, em 1934, pela comissão presidida pelo médico e professor, Benedito Montenegro, para homenagear o soldado constitucionalista da Revolução de 1932. O júri escolheu o projeto do escultor Galileu Emendabili e do arquiteto Mario Pucci. Problemas diversos fizeram com que sua construção se iniciasse somente na década de 1950. No obelisco com 81 m de altura (Figura 17) e na cripta (Figura 18) utilizou-se o Mármore Travertino importado da Itália, mosaicos venezianos e Mármore de Carrara.

Figura 17 - Obelisco em homenagem ao Soldado Constitucionalista, de 81 m de altura, em São Paulo, Ibirapuera

Fonte: <http://condephaat.sp.gov.br/benstombados/mausoleu-do-soldado-constitucionalista-2/>

Figura 18 - Cripta do Mausoléu do Soldado Constitucionalista

Fonte: <https://www.google.com.br/search?q=obelisco+do+ibirapuera&tbn>

3.3. Nanomaterial: titânia

A nanotecnologia tem sido fortemente investigada e refere-se à compreensão e manipulação de materiais a uma escala nanométrica (entre 0,1 e 100 nm). (HANUS e HARRIS, 2013, citado por ESTEVES, 2014, p. 32).

O titânio foi descoberto nos últimos anos do século XVIII e foi confirmado como um novo elemento e nomeado, em homenagem aos Titãs mitológicos, em 1795, por M. H. Klaproth. Cerca de 95% do titânio utilizado no mundo é aplicado na forma do óxido. O dióxido de titânio (TiO_2), ou titânia, é também um material muito versátil, por possuir propriedades muito interessantes, como sua dureza acima da média entre os materiais cerâmicos, baixa reatividade química, alto índice de refração à luz visível e semicondutância fotossensível (SILVA FILHO, 2007).

O dióxido de titânio (titânia, TiO_2) tem sido alvo de grande interesse científico e tecnológico, sendo empregado em uma vasta gama de aplicações tecnológicas, tais como, como células solares, sensores de umidade e fotocatalise. (MANFRIM et al., 2010).

O TiO_2 , além de ser um dos fotocatalisadores mais eficiente em processos de limpeza ambiental, como a degradação de poluentes, e utilizado na conversão e armazenamento de energia solar, é também usado na área da medicina, para inativação de bactérias, vírus e células cancerígenas. Pode-se ainda citar, o uso na fabricação de tintas, papéis, produtos farmacêuticos e cosméticos.

Dada à sensibilidade de pedras, argamassas e tijolos com a deterioração relacionada à poluição, a aplicação de dióxido de titânio pode fornecer aos materiais a capacidade de autolimpeza, reduzindo drasticamente, a degradação (FRANZONI et al, 2014).

3.3.1. Fotocatálise

A titânia é citada como o material de baixo custo, provavelmente, mais eficiente para aplicação em fotocatalise. Seu desenvolvimento começou com a descrição de um fenômeno de fotólise eletroquímica em 1972, por Honda e Fujishima (PINHO e MOSQUERA, 2013).

FUJISHIMA E HONDA (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula foto-eletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização de luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado serem possíveis a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros, na presença de TiO_2 por meio deste processo.

Um fotocatalisador é um material que, ao ser sensibilizado pela luz (ou alguma outra radiação eletromagnética) acelera processos de transformações moleculares. Se realizada em compostos orgânicos, a fotocatalise pode gerar substâncias termodinamicamente mais estáveis em um tempo consideravelmente mais curto (SILVA FILHO, 2007).

O TiO_2 é o fotocatalisador mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, foto-estabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. O TiO_2 apresenta três formas polimórficas, anatásio, rutilo e broquita, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma rutilo tem ação limitada para a fotodegradação de compostos orgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Especificamente no caso da fotocatalise, sabe-se que a estrutura anatásio apresenta maior atividade catalítica que as outras. Além disso, outro fator importante relacionado com o poder catalítico da titânia é o tamanho do nanocristal, sendo que a eficiência é melhorada quanto menor for o tamanho, isto devido ao aumento da área superficial específica (MANFRIM et al., 2010).

FONSECA (2009, p. 8), cita que “as nanopartículas de TiO_2 (< 100 nm) têm atraído a atenção dos investigadores das áreas da nanociência e da nanotecnologia. Quando o tamanho de partícula diminui, a razão área/volume aumenta drasticamente e consequentemente a área superficial relativa aumenta também”.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por

bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) – Figura 19 - sendo a região entre elas chamada de “bandgap” (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Figura 19 - TiO_2 como fotocatalisador

Fonte: NOGUEIRA E JARDIM (1998)

Especificamente, os fenômenos ocorrem da seguinte forma: quando o TiO_2 é irradiado com fótons mais energéticos que seu gap ($h\nu \geq E_g$), a absorção de luz desloca os elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares de elétrons-lacunas (PINHO, 2012).

Devido ao seu elevado poder oxidante e redutor ($E^\circ=2,8 \text{ V}$; $E_{\text{gap}}= 3,2 \text{ eV}$), o TiO_2 é um dos fotocatalisadores mais eficientes usados (FONSECA, 2009).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor.

Fotocatálise - Equações 1 a 4:

NOGUEIRA e JARDIM (1998) descrevem o poder bactericida do TiO_2 , comprovado, na inativação de microorganismos e citam alguns exemplos de produtos que utilizam o processo de fotocatalise: filtros impregnados com TiO_2 que sob iluminação são capazes de degradar substâncias causadoras de mal odor; tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes; vidros e espelhos anti-embassantes, onde a característica super-hidrofílica do TiO_2 quando iluminado com luz UV é aproveitada; e vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo assim o vidro sempre limpo.

PINHO e MOSQUERA (2013) descrevem que em aplicações de autolimpeza, o TiO_2 pode ser depositado no substrato como um filme fino de espessura variando de algumas dezenas de nanômetros a alguns micrômetros.

FONSECA (2009, p. 8) propõe, para conservação e restauro em pedras, o estudo do processo fotocatalítico do TiO_2 “sob a ação da luz solar, de forma a reproduzir as condições naturais a que os monumentos se encontram normalmente sujeitos. Assim, a energia necessária para a fotocatalise apenas utilizará a radiação UV-próxima ($< 380 \text{ nm}$)”. Com isso, explica que a capacidade fotocatalítica do TiO_2 em degradar a matéria orgânica diminui muito em relação à ação sob lâmpada UV, uma vez que a proporção e intensidade da radiação UV no espectro electromagnético da radiação solar é pequena. E cita também, o TiO_2 para alternativa à utilização dos biocidas convencionais, que apresentam em geral, certo grau de toxicidade.

“A ideia de utilizar o TiO_2 como fotocatalisador nos materiais de construção permite uma utilização eficiente de recursos naturais renováveis, como a energia solar, que constitui um método de controle da biodeterioração perfeitamente compatível com a existência de um ambiente não poluído” (FONSECA, 2009, p. 10).

3.3.2 Compósito titânia-sílica

De acordo com ROY et al. (1986), os materiais nanocompósitos constituíram-se, nas últimas décadas do século XX, em uma parte importante na síntese de novos materiais com aplicações em diferentes áreas. Através de uma análise

retrospectiva dos nanocompósitos obtidos por meio do processo sol-gel, definiu-se como nanocompósitos, quaisquer combinações de cerâmicas, metais e polímeros com duas ou mais fases, no mínimo uma delas apresentando dimensões na escala nanométrica (ROY, 1993).

Quanto à titânia, fabricada pela Degussa, TiO_2 P 25 (80% anatásio), entre outros fabricantes, é a mais comumente utilizada devido à sua alta fotoatividade quando comparada às de outras fontes. Isto se deve à sua alta área superficial em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação, que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

FONSECA (2009, p. 8) também cita que “de todas as formulações de nanopartículas de TiO_2 existentes, a formulação P-25 da Degussa Corporation é das mais utilizadas em experiências descritas na literatura”.

PINHO (2012) apontou que as partículas de titânia comercial (Evonik/Degussa - Aeroxide ®TiO_2 P25), a exemplo, aplicadas em dispersão com água na pedra, não criam um revestimento efetivo que adere ao substrato, e tão pouco, quanto às propriedades mecânicas, o P25 depositado na pedra não contribui para melhora do desempenho.

Nanopartículas de TiO_2 dispersas em água e em polímeros foram aplicadas em superfícies de pedra como tratamento autolimpante, mas o desempenho a longo prazo do revestimento não pode ser assegurado, devido à insuficiente aderência produzida entre o substrato de pedra e o revestimento particulado de TiO_2 (PINHO, 2012, p. 20).

As partículas de P25 dispersas em água, quando aplicadas em superfícies de mármore para evitar a sulfatação e a atividade bacteriana, formaram um revestimento que rachou extensivamente. Assim, para fins de comparação de eficácia, foram feitos ensaios de dispersões aquosas de nanopartículas de TiO_2 , do composto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalisado por H_3PO_4 e de materiais de sílica pura (PINHO, 2012).

PINHO (2012) explica que a aplicação da sílica é frequentemente escolhida como matriz, porque pode ligar uma série de partículas quimicamente e fisicamente

diversas em sua rede tridimensional e pode melhorar a atividade e a seletividade do fotocatalisador, no caso o TiO_2 .

...deve-se notar que dois tipos fundamentais de interação entre TiO_2 e SiO_2 podem ocorrer: um físico (forças de Van der Waal) e outro químico (com formação de ligações Si-O-Ti). Quando uma interação forte resulta em ligação química, as propriedades do óxido misto são muito diferentes da combinação simples das fases individuais. (PINHO, 2012, p. 7).

Óxidos binários de TiO_2 - SiO_2 são sólidos que sempre atraíram a atenção como avançados materiais devido ao seu potencial como catalisadores heterogêneos e suportes catalíticos.

O sistema binário SiO_2 - TiO_2 é uma alternativa para estabilizar tanto a fase anatásio quanto ao tamanho dos nanocristais. A incorporação de “dopantes” catiônicos de valência maior ou igual a 4+, por exemplo o Si^{4+} , causam um retardo no processo de transição de anatásio para rutilo. Menores concentrações de titânia tendem a retardar a transição de fase anatásio para rutilo (MANFRIM et al., 2010).

A sílica-gel é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicação. A principal propriedade estudada na sílica está relacionada à sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto aos estudos de suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons (ILER, 1979, citado por NASSAR et al., 2002)⁶.

NASSAR et al. (2002) destacam, que a possibilidade de modificação da superfície do material proporciona uma variedade muito grande de propriedades, abrangendo um campo vasto de aplicações como em catálise, cromatografia e preparação de materiais luminescentes.

MANFRIM et al. (2010) estudaram a estabilidade térmica de nanocristais de TiO_2 (~15 nm) embebidos em nanopartícula de sílica amorfa (matriz), visando sua

⁶ ILER, R.K. The chemistry of sílica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of sílica. New York, NY, John Wiley and Sorro, 1979.

aplicação na fotocatalise em altas temperaturas. Observaram que a matriz atuou como forte inibidora ao crescimento e transição de fase dos nanocristais suportados, mesmo para longos períodos de tratamento em altas temperaturas, sendo estimado o tamanho final e tempo necessário para a estabilidade do crescimento dos nanocristais para dada temperatura e concentração de TiO_2 . Foi observado que mesmo para temperaturas de $\sim 1050^\circ\text{C}$ e $t=48$ horas, nanocristais de TiO_2 não ultrapassaram 30 nm, mantendo estável a fase anatásio.

No campo da preservação de pedras, o silicato de etila (TEOS) é um dos consolidantes mais utilizados para a pedra, devido à sua eficácia em pedras de sílica e também em calcários contendo pequenas quantidades de quartzo. A compatibilidade entre o produto final da reação (sílica) e a pedra e a ausência de efeito significativo de entupimento dos poros são outras vantagens que impulsionaram a difusão deste consolidante (FRANZONI et al., 2015).

O TEOS tem fórmula química $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ correspondendo a 29% em massa de SiO_2 (Figura 20).

Figura 20 - Fórmula química estrutural do TEOS

Fonte: Adaptado de (NASSAR et al., 2002)

Depois de sintetizar tetraetoxissilano (TEOS) em 1861, A. Von Hoffman sugeriu usá-lo para a preservação do substrato de pedra dos edifícios do Parlamento, em Londres. Essa sugestão não foi aceita na época. Não foi até que em 1923 A. Laurie registrou seu método para preservar stone60 usando ésteres silícicos (alcoxissilanos) e um catalisador ácido. Mais tarde, por volta de 1960, a Wacker OH (um produto contendo TEOS e um catalisador neutro) teve muito sucesso para a consolidação da pedra. Esses são os três marcos mais importantes para entender a evolução histórica dos alcoxissilanos na conservação de rochas. (PINHO, 2012, p. 10).

ZARRAGA et al. (2010, p. 140) desenvolveram pesquisas com o gel de SiO₂ amorfo (TEOS), indicado porque “substitui o aglutinante original perdido durante os processos de intemperismo, reconectando grãos minerais soltos. O resultado é frequentemente acompanhado por um aumento apreciável na resistência mecânica da rocha”. Apontaram alguns inconvenientes como “a falta de ligação interfacial mineral quando usada em pedras com um número relativamente elevado de calcita e / ou com algumas argilas”.

A formação de fraturas e fissuras no polímero durante a etapa de secagem conduziu a novas pesquisas em que foram “adicionadas ao sol, quantidades definidas de uma fase removível (por exemplo, um surfactante ou partículas discretas como látex, polímeros de blocos ou carbono simples)” (ZARRAGA et al., 2010, p. 141).

FRANZONI et al. (2015) estudaram as propriedades de hidrofobicidade dos suportes com a aplicação do TEOS. Consideraram que, no aspecto que tange à repelência à água, a pedra tratada com TEOS permanece hidrofóbica por vários meses após a aplicação do consolidante, devido à presença de grupos etoxi residuais no gel até que as reações de hidrólise-condensação sejam concluídas. Este comportamento hidrofóbico pode ser aumentado pela presença de solventes hidrofóbicos na formulação, mas é observado mesmo que produtos sem solvente sejam usados. Entretanto, devido ao tempo muito longo necessário para a conclusão das reações de cura do TEOS, a melhoria mecânica final causada pelo tratamento é alcançada somente após vários meses e, durante esse período, a pedra tratada é temporariamente hidrofóbica.

Os consolidantes tradicionais baseados em TEOS reduzem, em certa medida, os valores de absorção de água, sem impedir a respiração de pedra, ou seja, permitindo a passagem do vapor de água e de ar (ZARRAGA et al., 2010).

FRANZONI et al. (2015) consideram que a repelência à água pode ser uma característica desejável para o consolidante, uma vez que pode permitir a consolidação e proteção pela aplicação de um único tratamento, como no caso de resinas acrílicas, ainda que seus estudos tenham o foco no aumento da resistência mecânica das pedras, pela aplicação do consolidante. No entanto, citam que a hidrofobicidade induzida por TEOS é apenas temporária, diferentemente daquela

dada por outros tipos de alcoxissilanos como o MTMOS e com isso consideram que o TEOS pode não fornecer hidrofobicidade em longo prazo.

Justamente FRANZONI et al. (2015, p. 400) usam as propriedades temporárias hidrofóbicas e propõe acelerar as reações de condensação da hidrólise do TEOS, alcançar maiores ganhos mecânicos, em um tempo mais curto e reduzindo a duração do efeito hidrofóbico. Algumas estratégias foram sugeridas para esse objetivo, pois analisam que “os consolidadores que não apresentam desvantagens ligadas à hidrofobização do substrato são frequentemente mais desejáveis na prática in loco do patrimônio histórico”.

PINHO (2012) cita que obteve um padrão típico de sílica amorfa sem estrutura ordenada detectável, em géis de sílica sintetizados, a partir de TEOS e n-octilamina e assim, de início, não obtém uma estrutura de poro ordenado, comum na maioria dos materiais sintetizados com um modelo de surfactante.

PINHO e MOSQUERA (2011) já vinham fazendo estudos para evitar a floculação das partículas de TiO_2 e estabilizar as partículas de P25 no sol de SiO_2 , com uso do TES40, ao invés do TEOS. O objetivo era buscar uma estratégia sol-gel, para obter um material mesoporoso fotocatalisador, usando um surfactante como molde de poros.

Os filmes de sílica/titânia se tornam uma mesoestrutura ordenada em temperaturas de secagem mais altas. PINHO (2012) admite que a secagem à temperatura ambiente, não produz uma estrutura de sílica ordenada, necessitando de surfactante.

Além do tetraetoxissilano (TEOS), outros alcoxissilanos, metil trimetoxissilano (MTMOS) e metiltriethoxissilano (MTEOS), têm sido amplamente estudados e empregados nas últimas décadas, devido às propriedades que os tornam particularmente úteis como consolidantes de rochas: baixa viscosidade (para que possam penetrar profundamente no substrato); capacidade de formar ligações Si-O-Si com o substrato (melhorando assim significativamente as propriedades mecânicas da pedra); e a ausência de subprodutos de reações prejudiciais. Adicionalmente são caracterizados por alta estabilidade e boa durabilidade (FRANZONI et al., 2015).

PINHO e MOSQUERA (2011) utilizaram o etil silicato TES40, descrito nas sínteses da Figura 21. Este produto tem o teor em massa de SiO_2 de 41%, quando atingida a hidrólise completa e a condensação de silanóis. Portanto, comparativamente ao TEOS (29% em massa de SiO_2) atingida a hidrólise e a secagem, a diferença de teor de SiO_2 , nos respectivos produtos pode apontar para dois aspectos: interferência na qualidade da estrutura de poros do compósito e no caráter hidrofóbico.

Figura 21 - Três tipos de sínteses de experimentos PINHO e MOSQUERA - (1) (2) (3). Sendo: (1) dispersão aquosa de partículas P25; (2) nanocompósitos de titânia de sílica preparados a partir de oligômeros de sílica e nanopartículas de titânia na presença de H_3PO_4 ; (3) nanocompósitos de titânia e sílica pré-preparados a partir de oligômeros de sílica e partículas de P25 na presença de n-octilamina.

Fonte: Adaptado de (PINHO, 2012)

Os géis de UCATiO, compostos da rede de esferas de sílica mostram partículas de titânia integradas dentro dessa rede (Figura 22). Os revestimentos obtidos são livres de trincas, homogêneos e com aderência na superfície da pedra. A n-octilamina reduz a pressão capilar, que é o fator responsável pela fissuração além de reduzir a tensão superficial do compósito, o que também contribui para reduzir a pressão capilar (PINHO e MOSQUERA, 2011; PINHO et al. 2013).

Figura 22 - Modelos esquemáticos dos nanocompósitos: (a) UCATiP-2; (b) UCATiO-2.

Fonte: Adaptado de (PINHO e MOSQUERA, 2011)

Nos estudos publicados por PINHO e MOSQUERA (2011), a série UCATiO foi testada com cada uma das seguintes razões de P25: 0, 0,5, 1 e 2% p / v. Com isso, avaliaram a viscosidade do produto e o tamanho dos poros, que são dois atributos muito importantes. A viscosidade melhora a aderência do produto na superfície calcária ou de outro mineral e o aumento do tamanho dos poros do material final, evita assim fissuras indesejadas. E essas duas propriedades devem ser analisadas conjuntamente (Tabela 3): os autores usaram o método de BJH, conjugado com isotermas, que fornece informação sobre a mesoporidade e permite verificar a distribuição de tamanho dos poros.

Tabela 3-Valores de viscosidade (medidos à 25 °C), parâmetros de textura obtidos das isotermas e do método BJH para os nanocompósitos estudados

Amostra	Viscosidade (mPa .s)	S _{total} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	Tamanho do poro (nm)
P25 – 0,5	2,70	59	0,39	2,8
P25 – 1	2,73	–	–	–
P25 – 2	2,75			3,4
UCATiO – 0	5,30	231	0,39	6,3
UCATiO – 0,5	5,54	255	0,31	7,6
UCATiO – 1	5,68	180	0,69	13,4
UCATiO – 2	5,82	220	0,59	13,0

Fonte: Adaptado de (PINHO e MOSQUERA, 2011)

Seguindo a rota UCATiO na sua tese de doutorado, PINHO (2012) sintetizou compósitos mesoporosos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, com atividade fotocatalítica, misturando oligômeros de etoxissilano e nanopartículas de TiO_2 na presença de um surfactante não-iônico (n-octilamina). Analisou os seguintes aspectos:

- Influência do modelo de poros e nanopartículas de TiO_2 (carregamento e tamanho) nas propriedades do material final.
- Ajuste das propriedades do material fotocatalisador para melhorar a adsorção e a degradação fotocatalítica do azul de metileno em rochas monumentais.
- Avaliação de propriedades de autolimpeza, consolidação e adesão dos fotocatalisadores em pedras típicas.
- Propriedades sol-gel dos produtos sintetizados: estudos estruturais e texturais desses nanomateriais, para melhor verificação do seu comportamento fotocatalítico.
- Avaliação da mudança de cor induzida pelos fotocatalisadores na pedra.
- Avaliação de melhorias na durabilidade das pedras tratadas com os fotocatalisadores sintetizados, quando submetidas a testes de cristalização de sal.

PINHO e MOSQUERA (2013) apontam assim, o desenvolvimento de um novo método de síntese eficaz para a produção de revestimentos de nanocompósitos de titânia-sílica para conservação de rochas com aplicação de autolimpeza, para os revestimentos compostos preparados por dispersão de nanopartículas de TiO_2 em uma matriz de sílica mesoporosa, na presença de um surfactante não iônico (n-octilamina).

Os ensaios demonstraram que a estrutura mesoporosa assim criada aumenta as propriedades de autolimpeza do material, em comparação com o efeito produzido por um material que contém partículas similares embutidas em uma matriz de sílica microporosa (PINHO et al.,2013).

Desde 1992, com a descoberta das sílicas mesoporosas ordenadas, por apresentarem alta superfície específica e estrutura de poros altamente ordenada, muitos estudos usaram essas sílicas. Após, veio a descoberta desses materiais empregando surfatantes iônicos, de importância na síntese dos materiais porosos,

por possibilitar o aumento de estruturas microporosas para mesoporosas. (COSENTINO e MATOS, 2012).

COSENTINO e MATOS (2012, p. 567) citam, “de acordo com a classificação da IUPAC, são definidos como materiais mesoporosos aqueles que apresentam porosidade entre 2 e 50 nm”.

A síntese de nanocompósito de sílica-titânia a partir de partículas de titânia P25 misturadas com um oligômero de sílica na presença de n-octilamina, trouxe “inovação em relação às estratégias relatadas anteriormente com o emprego de um surfactante não-iônico para evitar a necessidade de processo de calcinação ou anexação” PINHO e MOSQUERA (2013).

O uso da octilamina desempenhou um papel valioso para o resultado de homogeneidade, favorecendo a interação entre o siloxano e a pedra carbonatada apolar. Os autores citam que produtos à base de silício são ineficazes como consolidantes nos substratos estudados, como se observou anteriormente para um calcário puro. Seu uso já havia sido relatado em um estudo anterior, em que foi verificada maior resistência à perfuração de um mesmo calcário, usando uma sílica – tipo material de revestimento híbrido / PDMS - com a presença de n-octilamina (PINHO, 2012).

PINHO (2012) destacou a n-octilamina por propiciar uma estrutura de sílica mesoporosa na qual as nanopartículas de titânia são incorporadas. Algumas partículas de titânia permanecem na superfície externa do material, o que ajuda nos processos fotocatalíticos e propriedade auto-limpante.

A partir de todos os ensaios e artigos pertinentes, PINHO e MOSQUERA (2013) destacam a importância do surfactante: pode ser removido de forma muito simples por secagem ao ar ambiente; portanto, o usuário poderá aplicar o sol de partida, in situ, sobre a pedra do prédio ou estrutura a ser protegida. A transição sol-gel ocorre espontaneamente, produzindo um revestimento nanocompósito eficaz na pedra de construção.

Os estudos de PINHO (2012) seguiram com a integração de cerca de 4% p/v de nanopartículas de TiO_2 na rede de SiO_2 , com melhora significativa da disponibilidade de sítios fotoativos. Verificou que para cargas mais altas de TiO_2

(10% p/v), a atividade fotocatalítica diminui, porque o volume poroso é drasticamente reduzido e o acesso a locais fotoativos é mais restrito.

“Uma maior intensidade de todos picos é observada nos materiais com maior teor de TiO_2 , confirmando que as partículas de TiO_2 exercem um efeito supressor sobre a hidrólise e condensação da sílica”, conseqüentemente há mais grupos não hidrolisados presentes (PINHO, 2012, p. 176).

O nanocompósito sílica-titânia de revestimento, obtido na presença do surfactante, gerou um produto com as seguintes características finais (PINHO e MOSQUERA, 2013; PINHO et al., 2013):

- (1) aderência firme à superfície da pedra para garantir que as propriedades de conservação e autolimpeza do revestimento possa ter um efeito a longo prazo;
- (2) aumento da resistência mecânica da pedra;
- (3) propriedades comprovadas de autolimpeza para o revestimento de pedra;
- (4) propriedades hidrofóbicas ao revestimento.

Assim, para a aplicação em superfícies pétreas, visando a preservação, os nanomateriais são destacados pelas propriedades autolaváveis, como revestimentos aderentes e livres de fraturas, por aumentar a resistência mecânica das pedras tratadas e protegê-las dos mecanismos de degradação gerados pela cristalização de sais solúveis (PINHO, 2012).

Sistemas de aplicação

“Para fins de conservação, a camada superficial mais externa é muito mais importante porque os processos de deterioração, seja de pedras tratadas ou não tratadas, ocorrem normalmente na superfície da pedra” (VANDEVOORDE et al, 2008, p.46).

Os tratamentos de superfície podem ser facilmente utilizados diretamente em substratos de pedra pré-existent, simplesmente aplicados com pincel ou spray. “A atividade preventiva assim impede o início de problemas e inconveniências estéticas e a evolução de processos degradantes (principalmente biológicos ou relacionados à água). Esse recurso pode aumentar a eficácia e reduzir o número e

custos de intervenções de manutenção”. (MUNAFO et al., 2015, p. 214).

MUNAFO et al. (2015) analisaram os requisitos dos tratamentos de titânia em diferentes obras selecionadas com diferentes formas de aplicação:

- Revestimento por pulverização, camada única
- Revestimento por pulverização, multicamada
- Revestimento com spray até aparente saturação
- Quantidade alta de pinceladas
- Baixa quantidade de pinceladas

Os autores verificaram que a maioria dos revestimentos quase não alterou a aparência visual das pedras tratadas. Usualmente, os revestimentos híbridos apresentaram maiores alterações estéticas, dependentes da quantidade de nanopartículas de TiO_2 utilizadas no produto híbrido ou da presença de aditivos metálicos em alguns compósitos. Concluíram que os resultados foram pouco relacionados com o tipo de aplicação (escovação, revestimento por pulverização ou por spray) e a quantidade de produto depositado.

VIEIRA (2016) cita a uniformidade da película como intensamente influenciada pela quantidade de produto aplicada ao substrato. Há uma espessura crítica para que a película se mantenha uniforme e acima deste ponto crítico, surgem fissuras cujas larguras podem atingir cerca de dez vezes a espessura da película.

Quanto à toxicidade do TiO_2 , VIEIRA (2016) cita ser geralmente apontado como não-tóxico, embora haja opiniões controversas, que demandam pesquisas em relação à sua real toxicidade. Considerando a possibilidade de que o elemento seja carcinogênico, o risco de inalação durante aplicação seria reduzido utilizando a técnica por pincel, ao invés de spray (apud. FRANZONI et al, 2014).

FOJO (2006) fez aplicações em provetes da Igreja Matriz de Caminha (Figuras 23 e 24) em Portugal, de dois consolidantes, que foram aplicados com auxílio de um pincel até saturação aparente, de modo a conseguir-se a maior profundidade possível de penetração, com este sistema.

Figura 23-Matriz de Caminha após recuperação em 2008, Portugal

Fonte: Autora

Figura 24 - Aspecto das furações tamponadas após extração das amostras na Matriz de Caminha, Portugal

Fonte: Autora

ESTEVES (2014) relata que as aplicações devem considerar o tipo de substrato, a estrutura porosa e a natureza deste suporte, pois podem influenciar a profundidade de penetração do hidrófugo. Também influencia o tipo de solvente, em função do local do tratamento (locais abertos ou fechados) e do grau de exposição aos agentes atmosféricos. Além destes fatores, tem grande importância para a aplicação e cobertura do produto, a respectiva viscosidade e homogeneidade do material aplicado.

A concentração de TiO_2 1% (p/p) geralmente produz películas homogêneas e compactas, com textura lamelar (LICCIULI et al 2011). QUAGLIARINI et al. (2013) utilizaram uma suspensão comercial com 6%(p/p) de TiO_2 , diluída a 1%(p/p) e

relataram que a aplicação em camada única apresentou uma deposição fina de agregados de nanopartículas sobre o substrato, enquanto a aplicação em três camadas gerou uma película uniforme, com espessura menor que 1 μm .

FRANZONI et al. (2014, p.126) verificaram que se a concentração de titânia excede 2% em massa ou mesmo, em quantidades elevadas de soluções pulverizadas, pode levar “a uma espessura de filme superior crítico, mas o sol a 1% preparado não levou à formação de fissuras. Foram registradas diferenças insignificantes na absorção de cor e água entre as pedras tratadas e as não tratadas.”

Pesquisadores que utilizaram soluções de TiO_2 com aditivos ácidos relataram películas não homogêneas, com fissuras largas ou microfissuras (BERGAMONTI et al., 2014).

A inclusão de aditivos metálicos, como partículas de Au, geraram películas espessas e descontínuas com extensa rede de microfissuras. A adição de reagentes como HNO_3 , NaOH e Au permitiu a síntese das soluções em baixa temperatura (BERGAMONTI et al., 2014).

BERGAMONTI et al. (2014) citam exemplos de que tratamentos de TiO_2 com a presença de aditivos poliméricos tendem a apresentar maior adesão e uniformidade das películas formadas. Contudo é necessário considerar possíveis alterações na permeabilidade do substrato, que podem gerar danos futuros, além da possibilidade de remoção do produto em caso de aplicação em substratos artísticos.

Nanocompósitos formados por adição de surfactantes como n-octilamina geram películas homogêneas e contínuas, espessas e sem fissuras, que aderem firmemente ao substrato proporcionando eficiência em longo prazo. Quanto menor a quantidade de TiO_2 em relação ao SiO_2 , maior a resistência mecânica da película (PINHO e MOSQUERA, 2013).

PINHO (2012, p.246) verifica que no caso do dióxido de titânio com partículas Aeroxide P25 da Evonik, a sua proporção no sol deve ser igual ou inferior a 2% p/v. Para maiores concentrações, há um aumento significativo na viscosidade que impede a penetração do sol na estrutura porosa da rocha. Para esse limite de concentração de TiO_2 os valores de viscosidade não excederam os valores obtidos

para os consolidadores comerciais típicos.

PINHO e MOSQUERA (2013) comparam a viscosidade de um dos mais populares consolidantes de rochas comerciais, o Tegovakon V100 da Evonik, com sóis preparados em laboratório, com o intuito de obter propriedade para assegurar uma similar e adequada penetração na estrutura do poro da pedra. Usaram também estudos comparativos com valores de viscosidade do produto TES40 e verificaram que os valores aumentaram ligeiramente quando a n-octilamina foi adicionada ao TES40. Isto pode ser facilmente explicado pelo efeito muito rápido da n-octilamina como catalisador sol-gel.

Nos sóis de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ em geral, a adição de nanopartículas de TiO_2 promove um aumento mais significativo da viscosidade do que o associado à n-octilamina. Maiores taxas de carregamento de TiO_2 , resultam em aumento nos valores de viscosidade nas dispersões estudadas, exceto na menor carga testada (1% p/v). Para o mesmo carregamento de TiO_2 , observa-se uma clara tendência que o aumento no tamanho das partículas conduz à menor viscosidade (PINHO e MOSQUERA, 2013; PINHO et al., 2013)

MARANHÃO (2009) estudou a aplicação de hidrofugante e de dióxido de titânia em telhas de fibrocimento, sem amianto, e em material cerâmico. Propôs como método, para os materiais de construção silicosos e porosos, a modificação de suas propriedades superficiais, por meio da sobreposição de uma camada hidrofóbica por uma hidrofílica. O método envolve uma aplicação sequencial, da seguinte forma: o agente hidrofugante deve ser aplicado primeiramente e, sobre este, é aplicada uma suspensão de dióxido de titânio. O hidrofugante usado foi de silicone, para a formação da camada hidrofóbica, e o dióxido de titânio foto-ativado foi a camada hidrofílica, como tratamento anti-manchas. O resultado foi considerado satisfatório e atingiu o objetivo de evitar/reduzir, de uma maneira eficiente, as manchas nas vedações externas dos edifícios, o crescimento de microorganismos, a adesão de poluentes atmosféricos e ao mesmo tempo, produzir superfícies que apresentem um comportamento hidrofóbico, mas com propriedades fotocatalíticas, quando incididas por radiação ultravioleta.

Na Figura 25 é mostrada a formação da camada com propriedades fotocatalíticas (oxidante e hidrofílica), imediatamente precedida por uma hidrofóbica, de acordo

com os experimentos de MARANHÃO (2009).

Figura 25-Hipótese da união de produtos com propriedades fotocatalíticas com hidrofugantes à base de silicone para alteração das propriedades superficiais de materiais silicosos e porosos

Fonte: Adaptado de MARANHÃO (2009)

3.3.3. Hidrofobicidade e hidrofilicidade

Existem diversas maneiras de se evitar a penetração de água nos materiais porosos, que podem ser genericamente classificadas (Figura 26) em: (a) modificação da tensão superficial das paredes dos poros (b) bloqueio de poros e (c) formação de película superficial. Dessas, a primeira vem sendo a mais utilizada, pois consegue reduzir a entrada de água e causa os menores impactos na permeabilidade ao vapor dos materiais de construção (KUS, 2002).

Figura 26 - Formas de ação dos produtos hidrofugantes nos materiais de construção porosos. (a) alteração da tensão superficial dos poros; (b) bloqueio dos poros; e (c) formação de película

Fonte: KUS (2002).

Em MARANHÃO (2009) vê-se que a capacidade e a cinética da absorção de água nos materiais silicosos e porosos dependem da quantidade e dimensão dos poros, estrutura de poros e molhabilidade da superfície. Quanto maior a quantidade, a dimensão e a conectividade entre os poros de um material, maior é a sua capacidade de absorção de água.

A água, dentro da cavidade dos poros das pedras, é uma das principais causas de degradação acelerada. Por isso, o material deve ser tratado com um produto hidrofóbico, para criar uma camada superficial que dificulte a penetração da água (VANDEVOORDE et al., 2008).

ESTEVES (2014) cita que estudos levantados, de modo geral, procuram com a aplicação dos produtos hidrófugos, sobre pedra, argamassa ou outra superfície, provocar o aumento dos valores dos ângulos de contato.

Quando uma pedra é muito porosa e, portanto, muito propensa à deterioração, um produto hidrofóbico pode ser aplicado em sua superfície (VANDEVOORDE et al., 2008), por isso que muitas pesquisas na Europa seguem na linha de estudo de pedras calcárias (mármore, limenstones e travertinos). Há poucos estudos na aplicação da titânia em pedras silicáticas.

Segundo a Norma Técnica EN 27448 (2009) “quando uma linha tangente é traçada para o ponto de contato e as fases sólida, líquida ou de vapor ao longo da curva do líquido no sólido, o ângulo entre a linha e a superfície sólida é chamado de ângulo de contato”

BRISSOLARI (2008) relata que a medida do ângulo de contato de líquidos sobre superfícies sólidas é de grande interesse pois, em qualquer processo de molhabilidade, é uma ferramenta que possibilita um rápido diagnóstico e muitas das perguntas a respeito de certas propriedades ou características da superfície sólida podem ser respondidas.

Na área dos minérios, MARTINS (2009, p. 21) na sua tese sobre a molhabilidade de apatita destaca a determinação do ângulo de contato como uma medida útil para se inferir a molhabilidade, e descreve que a “existência de uma tensão interfacial (γ) entre duas fases adjacentes pode ser explicada em termos das forças de atração entre moléculas (ou átomos) que compõem as mesmas”.

Essa tensão interfacial, segundo a Equação (5) proposta por Fowkes considera “que a energia livre superficial (γ) de um líquido fosse representada pela soma de duas contribuições principais: interações dispersivas (γ^d) e as não dispersivas (γ^n)” (MARTINS, p.22 e 23, 2009).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n \quad (5)$$

Sendo que na água a componente não dispersiva (γ^n) é representada principalmente por contribuições do tipo pontes de hidrogênio, e seu valor é bem maior que o da componente dispersiva (γ^d) (MARTINS, 2009).

MARTINS (2009) descreve que em um sistema composto por uma gota de líquido sobre uma superfície sólida, em meio gasoso, o ângulo de contato θ é definido como o ângulo formado entre uma reta tangente ao perfil da gota e outra, tangente à interface sólido/líquido, ambas originadas do ponto de contato entre as três fases envolvidas sólido/líquido/gás.

As energias livres interfaciais γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} (figura 27) são relacionadas ao ângulo de contato por meio da equação de Young. As três Equações (6, 7 e 8), são citadas por MARTINS (2009).

Figura 27 - Representação do ângulo de contato entre a gota e superfície do sólido

Fonte: MARTINS, M. (2009)

Equação de Young

$$\gamma_S - \Pi_e = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

Onde: θ é o ângulo de contato, γ_S , γ_{SL} e γ_{LV} são as energias livres interfaciais, que se formam entre os estados líquido-sólido-gás e Π_e é um filme de pressão

superficial, representado pela Equação (7):

$$\Pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (7)$$

O Π_e é considerado negligenciável em sistemas que envolvem sólidos de baixa energia e líquidos de alta energia e $\gamma_S = \gamma_{SV}$ (MARTINS, 2009).

Assim temos a Equação (8):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (8)$$

O termo molhabilidade refere-se ao deslocamento de um fluido por outro sobre uma superfície líquida ou sólida e “o líquido se espalhará homogeneamente sobre o sólido quando as forças de adesão sólido/líquido forem maiores que a de coesão no líquido” (MARTINS, 2009, p. 30).

A molhabilidade é caracterizada pelo ângulo de contato formado entre o sólido e a água, sendo o seu valor o resultado do equilíbrio entre os vetores que atuam na interface sólido-líquido-gás. De modo geral, a superfície é classificada como hidrofóbica quando o ângulo for superior a 90° e como hidrofílica quando for inferior a este valor (MARANHÃO, 2009).

A representação esquemática desse comportamento hidrofóbico ou hidrofílico é apresentado nas Figuras 28 e 29, em HERBBAR et al (2017).

Figura 28-Representação esquemática da interação de moléculas de água com diferentes substratos

Fonte: Adaptado de (HERBBAR et al. 2017)

Figura 29-Hidrofilia e hidrofobicidade

Fonte: Adaptado de (HERBBAR et al 2017)

BARSBAY et al. (2015) verificaram as propriedades da superfície por meio das medidas de ângulo de contato (CA): o material de estudo é formado por copolímeros de celulose-g-PGMA - polimetilmetacrilato de glicidil (PGMA) -, com 30% de DG (porcentagem em peso das cadeias de enxerto para a matriz) e tornou-se hidrofóbico com um CA (ângulo de contato) de $74,1^\circ$. Observaram inicialmente, as gotas de água se espalharem na superfície, produzindo um valor de $CA=57,9^\circ$. Em mobilização de etilenodiamina (EDA) a superfície, com as funcionalidades de aminas hidrofílicas, apresentou um aumento de $CA=74,1^\circ$ (Figura 30). Para este ângulo os autores definem o caráter como sendo hidrofóbico da superfície.

Figura 30 - Ângulo de contato considerado hidrofóbico

Fonte: BARSBAY et al. (2015)

MARTINS (2009, p.31) a partir da equação de Young, relaciona o ângulo de contato com o coeficiente de espalhamento (S): “quando $\theta = 0^\circ$, então $S \geq 0$, ou seja, o líquido molha completamente o sólido. Se o líquido for água, o sólido é dito hidrofílico. Por outro lado, quando $\theta > 0^\circ$, então $S < 0$ e o sólido será parcialmente

molhado pelo líquido e, seguindo o raciocínio para a água, o sólido é dito hidrofóbico”. Ou seja, quando S é positivo a variação do sistema livre de energia é negativa e o sólido será molhado completamente pelo líquido. Quando o S é negativo o líquido molhará parcialmente o sólido e a energia do sistema tenderá a ser mínima.

Essa classificação de molhado ou parcialmente molhado aparece também em BRISOLARI (2008), que introduz um terceiro comportamento, denominado “não molhante” (Figura 31)

Figura 31 - Tipo de molhabilidade de sólidos: superfície molhada (a); parcialmente molhada (b); e não-molhante (c)

Fonte: BRISOLARI (2008)

Para ângulos menores que 30° (a), pode-se classificar a superfície como molhada; quando θ for entre 30° e 89° (b) a superfície está parcialmente molhada; e a partir de 90° , como não molhante (c). Os líquidos tendem a apresentar formas esféricas, mas é possível que outras forças atuem sobre uma gota, tal como a gravidade, tendendo a achatar as esferas (BRISOLARI, 2008).

MEDEIROS et al. (2015) em pesquisas para avaliação da eficiência de sistemas de proteção de superfície para concreto de quatro produtos disponíveis no mercado. Foram realizados três tipos de ensaios, sendo um deles, o de medição do ângulo de contato com a água sobre a superfície protegida (de acordo com a Norma Técnica ASTM D 7334).

Segundo a ASTM D 7334, o ângulo de contato é o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. Esta norma também estabelece que uma superfície é hidrofílica se $\alpha < 45^\circ$ e é hidrofóbica se $\alpha > 90^\circ$ ou intermediário se $45^\circ < \alpha < 90^\circ$. (MEDEIROS et al., 2015, p.151).

MEDEIROS et al. (2015) analisaram os quatro produtos disponíveis no mercado para proteção do concreto segundo as categorias de superfície hidrofóbica, comportamento intermediário e superfície hidrofílica, conforme a ilustração da Figura 32.

Figura 32-Ângulo de contato das amostras ensaiadas. O gráfico de barras indica: superfície hidrofóbica, comportamento intermediário e superfície hidrofílica

Fonte: Adaptado de MEDEIROS et al. (2015)

Os autores ressaltam a importância do conhecimento da durabilidade destes produtos e sugerem levar-se em consideração a resistência à radiação UV de cada produto de proteção: “Isso é importante porque um produto que tem baixa resistência à radiação ultravioleta irá apresentar pouca durabilidade da capacidade de proteção e resultará em falha em curto espaço de tempo, se estiver em contato com os raios solares” (MEDEIROS et al., 2015, p.158).

PINHO (2012) observou a redução do ângulo de contato de materiais fotocatalíticos à exposição da luz UV. O ângulo pode se aproximar de zero, depois de cerca de 30 min ou até menos, sob uma fonte de luz UV de intensidade moderada. Isso indica que a água tem uma tendência a se espalhar perfeitamente em toda a superfície, comportamento hidrofílico.

Um dos aspectos únicos do TiO_2 é que existem dois fenômenos foto-induzidos distintos: um é o efeito fotocatalítico já referido acima, que leva à quebra de compostos orgânicos; e o outro fenômeno está relacionado à sua alta “molhabilidade” superficial. Este segundo fenômeno foi descoberto

acidentalmente durante a pesquisa realizada na TOTO Inc., em 1995. Em suma, quando um filme de TiO_2 é preparado com uma certa porcentagem de SiO_2 , ele mostra ângulos de contato de água muito baixos após a iluminação UV. Portanto, os filmes que possuem essas propriedades são conhecidos como super hidrofílicos. (PINHO, 2012, p.3).

Na superfície de uma pedra recoberta com titânia, em função da atividade de fotocatalise, os átomos de oxigênio são removidos, criando vacâncias de oxigênio. As moléculas de água podem então ocupar essas vacâncias de oxigênio, produzindo grupos OH adsorvidos, que tendem a tornar a superfície hidrofílica. Esse fenômeno está ilustrado na Figura 33.

Figura 33-Ilustração dos dois fenômenos distintos foto-induzidos produzidos na superfície recoberta com titânia, que após a exposição à luz UV torna-se mais hidrofílica

Fonte: Adaptado de PINHO (2012)

De acordo com a característica do material, se heterogêneo e com caráter poroso, caracterizar a sua molhabilidade é mais difícil, pois pode apresentar fácil absorção de líquidos. Pode ocorrer o fenômeno da histerese (Figura 34) no ângulo de contato, no qual há oscilações entre um alto e baixo valor de θ . A rugosidade da superfície tem efeito de afastar ou retroceder o ângulo de contato. (BRISOLARI, 2008).

Figura 34 - Histerese em ângulo de contato

Fonte: BRISOLARI (2008)

BRISSOLARI (2008) explica que em função desse fenômeno de histerese é importante saber um pouco sobre as características da superfície de trabalho, tais como limpeza, pureza, homogeneidade e composição.

A equação de Young foi derivada com base na hipótese de que a superfície deve ser rígida, plana, não reativa, inerte, homogênea, insolúvel, lisa e não porosa. Uma superfície, que reúne toda a suposição da equação de Young, é indicada como uma superfície ideal. Esses parâmetros geralmente não são aplicáveis em superfícies reais. Como resultado, o valor do contato pode variar de um ponto para outro devido a diferentes tensões interfaciais. (HEBBAR et al., 2017, p.222).

CARDOSO (2010, p. 51) cita assim, Wenzel (Equação 9) que sugeriu um modelo onde se considera a rugosidade da superfície: “a tensão interfacial não pode ser medida diretamente pela molhabilidade de um material, pois esta depende também das condições físicas da superfície molhada”. Neste contexto, se a superfície lisa é hidrofílica, o líquido se espalhará mais rapidamente na superfície rugosa. No caso de uma superfície lisa hidrofóbica, ela tenderá a repelir mais a água se ela for rugosa. (CARDOSO, 2010).

Wenzel propõe em casos de $\theta < 90^\circ$, para superfícies rugosas, considerar a equação:

$$\cos \theta_r^W = r \cos \theta_e \quad (9)$$

O ângulo de contato medido é um ângulo de contato aparente. A Equação (9) mostra relação entre o ângulo de contato aparente, θ_r sobre a superfície molhada e o ângulo de contato intrínseco θ_e , e “onde r é o coeficiente de rugosidade e se refere a razão da área da interface sólido-líquido pela projeção horizontal da área de contato. Se a superfície em questão for perfeitamente lisa, o ângulo de contato aparente é igual ao ângulo de contato intrínseco” (CARDOSO, 2010, p. 51).

Na Figura 35, a área da interface sólido-líquido é maior do que a área observada da geometria aparente, mostrando que o líquido preenche as ranhuras da superfície

rugosa, formando um contato molhado (CARDOSO, 2010).

Figura 35 - Superfície rugosa com a gota de um líquido preenchendo-a totalmente segundo o modelo de Wenzel

Fonte: CARDOSO (2010)

Baseado no modelo de Wenzel, Cassie e Baxter propõe a Equação (10) para ser usada no caso de superfícies hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$), no cálculo da razão entre a área superficial e a área projetada do líquido.

$$\cos \theta_r^{CB} = -1 + f_1 (\cos \theta_e + 1) \quad (10)$$

Considerando-se o ângulo de contato aparente, θ_r sobre a superfície molhada e o ângulo de contato intrínseco θ_e , e r é o coeficiente de rugosidade - razão da área da interface sólido-líquido pela projeção horizontal da área de contato.

BRISSOLARI (2008, p.43 e 44) escreve que “a rugosidade da superfície tem efeito de afastar ou retroceder o ângulo de contato”, mas a rugosidade representa um efeito que contribui para as características de materiais, afetando nos valores de ângulo de contato e a molhabilidade. “O segundo fator importante é a heterogeneidade química da superfície”. Cita os estudos de Wenzel, Cassie e Baxter, “correlacionando o ângulo de contato aparente com a composição química da superfície”.

HEBBAR et al. (2017) mencionaram que parâmetros como o tamanho da partícula e a forma da partícula na superfície (como alongamento, área de superfície efetiva e rugosidade), podem afetar a densidade da carga, permeabilidade, porosidade, coesão, atrito e interação com os líquidos. Assim, consideram que as medições precisas e reprodutibilidade dos valores do ângulo de contato em superfícies efetivas são desafiadoras devido à sua alta sensibilidade a estes vários parâmetros.

Esta técnica sofre de outra desvantagem considerável, porque valores globais de contato inferiores (inferiores a 20 graus) não seriam capazes de medir com maior exatidão devido a incerteza de atribuir uma linha tangente quando o perfil de gotícula de líquido é quase plano. (HEBBAR et al, 2017, p. 226).

Buscou-se assim, estudos que revisem o caráter de hidrofobicidade, em geral, tratado a partir de $CA=90^\circ$, como em HERBBAR et al (2017). Existem conceitos sobre os ângulos de contato que incorporam outras classificações entre o comportamento hidrofílico e hidrofóbico de uma superfície testada, para ângulos ($\theta > 90^\circ$), como em MEDEIROS (2015), MARTINS (2009), BRISSOLARI (2008), que citam termos como comportamento intermediário e parcialmente molhado e que serão aplicados para a análise das pedras ornamentais, objeto desta pesquisa de Mestrado.

Em vista da importância do ângulo de contato, como uma grandeza que tem relação com o grau de afinidade que um material tem com a água, sua verificação terá destaque e deverá ser relacionada à composição mineralógica e à superfície das pedras ornamentais estudadas.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Amostras de pedras

Nesta pesquisa foram utilizadas amostras comerciais de pedras, 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 cedidas pela empresa MOREDO.

Foram agrupadas, na primeira etapa da pesquisa, em dois grupos subdivididos de acordo com o tipo de acabamento das pedras:

- polido, com brilho – GRUPO 1;
- levigado, com aspecto acetinado ou opaco - GRUPO 2.

O primeiro grupo de pedras, de dimensões 7 X 7 X 2 cm, incluiu: Granito Preto São Gabriel, Granito Cinza Mauá, Mármore Branco de Carrara e Mármore Travertino importado. Optou-se, para caracterização de pedras ornamentais, por tratamento polido em uma das faces, à exceção do Travertino, utilizado com a superfície natural. Essa denominação foi a adotada para nomear as amostras.

O segundo grupo de pedras apresenta dimensões de 5 X 5 X 2 cm, incluiu: Granito Preto São Gabriel, Granito Cinza Mauá, Mármore Branco Cintilante (substituindo o Mármore Branco Carrara) e Mármore Travertino importado e foi acrescentado o Granito Preto Piracaia (Figura 36).

Figura 36 – Fotografias visando mostrar o aspecto estético das pedras estudadas - Granito Preto São Gabriel, Mármore Travertino, Granito Cinza Mauá, Mármore Branco Cintilante e Granito Preto Piracaia – Amostras naturais do GRUPO 2

Fonte: Autora

As duas novas pedras do segundo grupo foram definidas em função dos seguintes fatos:

- O Granito Preto Piracaia foi acrescentado na pesquisa devido ao uso representativo e mais antigo em edificações históricas do Centro da cidade de São Paulo, em relação aos outros granitos pretos nacionais.
- Mármore Branco Cintilante substitui o Mármore de Carrara, pois as placas importadas já vêm com tratamento, considerado impermeabilizante e/ou protetor, à base de resina epoxílica, não adequado aos experimentos propostos. Assim, a escolha desse mármore nacional exemplifica o uso de mármore brancos, de forma genérica, em patrimônio histórico (GIMENEZ, 2012, p. 34) e substituiu o uso do Mármore Branco de Carrara.
- Para todas as pedras desse segundo lote foram checadas as condições de preparo para que não recebessem nenhum pré-tratamento comercial, como por exemplo, pré-tratamento hoje usual, para realçar a cor da pedra (como observado no Preto São Gabriel).
- Também foi solicitado que não fosse aplicada resina epoxílica no fechamento de espaços ou depressões das superfícies das amostras.
- A empresa MOREDO executou polimento normal e não aplicou qualquer produto abrasivo para remoção de resíduos, como ácido muriático, e apenas fez uso de água no processo.
- O polimento solicitado foi de nível levigado, pois esse acabamento reproduz melhor as condições de superfície de edificações mais antigas.
- Foi executado na MOREDO com a máquina politriz semiautomática – marca Fundisa, modelo Polimac Plus. A granulometria de abrasivos usados na politriz foi até o nº 320 ou o nº 400, em função dos tipos de amostras. A partir do nº 600, muitos materiais pétreos começam a apresentar brilho parcial, perdendo o aspecto levigado ou antiderrapante, sobretudo no caso das rochas de menor dureza.

Para efeito desta pesquisa, foi definido como levigado as superfícies de pedras tratadas com o abrasivo da politriz até nº 320 ou nº 400, em função das amostras que foram objeto de estudo.

Resinas epoxílicas são utilizadas também, a exemplo como pré-tratamentos, como RIBEIRO et al. (2004) descrevem, em processos de uso de politriz: muitas vezes a pressão de carregamento nos rebolos abrasivos, durante o polimento, supera a resistência mecânica do material, gerando a quebra e a abertura dos poros. Deve-se a este fato, as recomendações dadas no preparo das amostras do GRUPO 2, para efetividade dos resultados dos testes propostos.

Na Tabela 4 verificam-se os grupos de amostras por códigos e a origem das respectivas pedras ornamentais. Na última etapa da pesquisa, é preparado um lote de amostras do GRUPO 2, denominado GRUPO 2_{IST} - para os testes de absorção de água, realizados no Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST).

Tabela 4-Codificação das amostras de pedras avaliadas neste estudo

descrição das pedras	Codificação	Origem
acabamento polido c/ lustro	GRUPO 1	
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	TR	Itália ou Turquia
acabamento levigado	GRUPO 2	
Granito Cinza Mauá	GCM	Ribeirão Preto/SP
Granito Preto Piracaia	GPP	Piracaia/SP
Granito Preto São Gabriel	GPSG	São Rafael/ES
Mármore Branco Cintilante	MBC	Cachoeiro de Itapemirim/ES
Mármore Travertino Importado	MTR	Itália ou Turquia
acabamento levigado	GRUPO 2 _{IST}	
Granito Cinza Mauá	GCM _{IST}	Ribeirão Preto/SP
Granito Preto Piracaia	GPP _{IST}	Piracaia/SP
Granito Preto São Gabriel	GPSG _{IST}	São Rafael/ES
Mármore Branco Cintilante	MBC _{IST}	Cachoeiro de Itapemirim/ES
Mármore Travertino Importado	MTR _{IST}	Itália ou Turquia

Fonte: Autora

A Tabela 4 indica assim, o GRUPO 1 com acabamento polido, inclui as amostras com polimento e algum nível de lustro, à exceção do Travertino, mantido com a

superfície natural. O GRUPO 2 inclui as amostras com superfície levigada e também neste grupo, o Mármore Travertino foi mantido natural. No GRUPO 2^{IST} foram mantidas as características das amostras do GRUPO 2.

Para cada grupo e cada tipo de pedra, será relacionado N (superfície da amostra natural, sem aplicação de compósito) e T (superfície da amostra com aplicação de compósito). A exemplo: GPP N ou GPP T, como poderá ser denominada a amostra na apresentação dos resultados.

Os acabamentos seguem a classificação de CAMARGO (2009), que indica que o processo de polimento, último ciclo de transformação das placas pétreas é dividido em três partes: levigamento, polimento e lustro.

4.1.2. Compósito titânia-sílica

O compósito de titânia-sílica foi preparado pela adição de TiO_2 do fabricante Evonik -Aeroxide ® TiO_2 P25 - com variação do teor de 1% a 2% (p/v), em matriz de tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) na presença de n-octilamina (Sigma-Aldrich). Cada respectiva mistura foi submetida ao tratamento em ultrassom, por 10 minutos.

O AEROXIDE® TiO_2 P25 é um dióxido de titânio puro de partículas de pequena dimensão (TiO_2) com alta área superficial específica e agregado marcante e estrutura aglomerada. O fabricante o define por alta pureza, alta área de superfície específica e combinação única de anatásio e estrutura cristalina do rutilo, o produto é adequado para muitas aplicações catalíticas e fotocatalíticas.

Desde 1997 o P25 é citado em experimentos (NOGUEIRA e JARDIM), pela complexa microestrutura cristalina, que ajuda na separação de cargas e inibe recombinações e por apresentar 80% de fase anatásio. Na Tabela 5 são apresentadas as especificações do produto, segundo o fabricante.

Tabela 5 - Características físico-químicas do pó de titânia (P25) fornecidas pelo fabricante

Propriedades e Métodos de testes	Unidades	Valores
Área de superfície específica	m ² /g	35-65
pH em 4% dispersão	%	3.5-4.5
Perda com secagem – 2 horas em 105 °C*	%	1,5
Densidade compactada*	g/l	100-180
Dióxido de Titânio	%	99,50**
Al ₂ O ₃	%	0,300
SiO ₂	%	0,200
Fe ₂ O ₃	%	0,010
HCl	%	0,300
Resíduo em peneira	%	0,050

*os dados representam valores típicos

** com 70% de fase Anatasio

Fonte: Adaptado de <https://products-re.evonik.com/lpa-productfinder/page>

Os teores de titânia para o compósito, no caso do uso do P25, são indicados especificamente, de 0,5% até 2% (p/v) (PINHO e MOSQUERA, 2011 e 2013; PINHO, 2012; MARANHÃO, 2009; ESTEVES, 2014).

O preparo do compósito foi iniciado com 2% (p/v), aplicado no GRUPO 1 e depois foi feita nova mistura, para aplicação nas amostras do GRUPO 2, com 1% e 2% (p/v).

A octilamina foi usada como catalisador básico, para aprimoramento da síntese desse óxido binário. As proporções de n-octilamina levantadas permitem variações de 0,016 a 1,8% v / v e foi definido a concentração de 0,36% v/v como a concentração mínima, usada em rota do compósito, por PINHO e MOSQUERA (2011).

A concentração mínima deve evitar a fase de separação, permitir a formação do sol-gel de forma espontânea e manter estável, a dispersão de partículas de titânia. A estratégia sol-gel é assim, usar o surfactante como molde de poros, possibilitando a formação de um material mesoporoso-fotocatalisador.

No GRUPO 1 a concentração de n-octilamina foi de 0,36% v/v e no GRUPO 2 e GRUPO 2_{IST} foi usada a concentração de 0,50% v/v.

Para a estratégia sol-gel o surfactante é usado para evitar a floculação das partículas de P25 e para possibilitar a formação de um material mesoporoso e

fotocatalisador. Considerou-se o tempo de transição sol-gel (24 h), em condição ambiente.

PINHO (2012) destacou a n-octilamina por propiciar uma estrutura de sílica mesoporosa na qual as nanopartículas de titânia são incorporadas, e algumas partículas de titânia permanecem na superfície externa do material, o que ajuda nos processos fotocatalíticos e na propriedade auto-limpante.

A matriz de sílica é utilizada na composição por melhorar a aderência da titânia à pedra, conforme indicado por PINHO (2012), por ser aglutinante de baixa viscosidade, formando uma fina película de SiO_2 , que também é resistente ao calor, ser um agente de reticulação e ainda, propiciar um sistema sol-gel.

O TEOS, silicato de etila, seguiu a indicação como consolidante muito utilizado para pedra e como agente de proteção, baseado em estudos e aplicações em patrimônio histórico (FRANZONI et al., 2015).

A aplicação de TEOS com o surfactante, sem a adição de titânia, também foi realizada apenas para efeitos comparativos e iniciais da pesquisa.

4.1.3. Aplicação do compósito

Antes da aplicação do compósito, as pedras foram lavadas com água deionizada e álcool etílico e submetidas à secagem com uso de secador (GRUPO 1) e em temperatura ambiente por no mínimo 24 horas (GRUPO 2). A lavagem é importante, pois a impregnação do compósito ocorre com os poros desobstruídos. Os suportes têm que estar limpos e sem resíduos de produtos de limpeza.

A aplicação do compósito nas pedras foi feita com pincel, método simples, indicado como eficiente e de baixo custo. Seguiu-se a indicação de que os suportes não podem estar quentes nem gelados (mantidos em temperatura entre 5°C e 30°C) (ESTEVES, 2014).

MARANHÃO (2009) também sugere a fácil aplicação, sem a necessidade de equipamentos e ferramentas especiais, principalmente em situações de edificações pré-existentes. Considere-se o compósito com boa aderência ao substrato e

aplicação mais fácil para promover a regular manutenção e durabilidade no tratamento superficial.

A pulverização não se mostrou viável na aplicação em algumas amostras (teste realizado), visto suas dimensões reduzidas, que dificultou usar o pulverizador e gerou concentração heterogênea do compósito nas superfícies, com desperdício desse material. Definiu-se então, o uso do pincel.

Embora a aplicação em spray seja recomendada na ficha técnica do produto, a aplicação por escovação é indicada “para reduzir o risco de inalação, pois os efeitos do TiO_2 na saúde com a inalação de nanopartículas, ainda não são bem conhecidos” (FRANZONI et al., 2014, p.128).

No GRUPO 1 foram aplicadas as demãos da seguinte forma: 1º) foi feita a aplicação com pincel numa direção e após, na direção ortogonal, com 1 a 2 minutos de intervalo – de forma a preencher toda a superfície; 2º) após a secagem aparente da superfície, foi feita nova aplicação, seguindo a ordem anterior. Para o GRUPO 2 optou-se por experimentar 1 demão e 2 demãos. No caso de 2 demãos o tempo de intervalo adotado foi de 15 minutos.

Considerado 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 com aplicação de compósito só foram realizadas após esse período de tempo.

4.2. Métodos de caracterização

“A padronização de métodos de caracterização tecnológica de rochas para revestimento, no Brasil, somente ocorre após o surgimento da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), fundada na década de 1940” (GIMENEZ, 2012, p.19).

Os ensaios de caracterização e controle para a avaliação das rochas foram feitos exclusivamente em laboratório.

Os materiais estudados foram caracterizados por meio de medidas de índices físicos para análise das propriedades das amostras, dos compósitos e do material

aplicado sobre os suportes, tais como: massa específica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, brilho, colorimetria, ângulo de contato e absorção de água – por método da esponja de contato, por capilaridade e por permeabilidade à água sob baixa pressão com tubos de Karsten.

4.2.1. Análise petrográfica por DRX

CAMARGO (2009) cita: que a análise petrográfica pode ser realizada por métodos diretos como observações a olho nu ou por microscopia óptica em seções delgadas da rocha, por lâminas.

Estes métodos diretos podem ser completados por vias indiretas como análise térmica diferencial e química, e também, pela análise de difração de raios X. Essas análises são necessárias quando na composição da rocha existir minerais que não sejam identificados por meio óptico. Para complementar estas análises podem ser feitos também testes de coloração mineral seletiva.

A técnica de difração de raios X foi empregada para caracterização da amostra de pós de titânia comercial, do compósito de titânia-sílica sintetizado e aplicado nos dois grupos de amostras de pedras. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 10° a 80° e com passo de $0,02^\circ$ por $6''$.

Para as amostras de pedras, as diferentes fases cristalinas da amostra foram identificadas pelos picos característicos, utilizando o programa Search-Match para o GRUPO 1 e confirmando dados pelo programa Defrac, no caso do GRUPO 2. Os dados foram coletados na faixa de 2θ a partir de 2° e com passo de $0,02^\circ$ por $6''$.

A preparação das amostras de pedras para caracterização mineralógica por DRX foi realizada de duas formas distintas: As amostras do primeiro grupo foram utilizadas na forma de placas de dimensão 7 cm X 7 cm X 2 cm, de cada pedra caracterizada. Visando maior homogeneidade, dos constituintes das amostras, o segundo grupo de rochas foi submetido à cominuição.

Neste caso, o tamanho das partículas das amostras deve ser controlado. Mesmo para o quartzo GOMES (1984) explica que uma boa reprodutibilidade das medidas de intensidade é observada se as partículas tiverem uma granulometria média fina.

Considera-se que o tamanho das partículas no método do pó é fator fundamental, influenciando nitidamente na intensidade dos picos e arcos.

A difratometria é considerada a melhor técnica para análise quantitativa de composição de uma assembleia mineralógica. GOMES (1984) cita BRINDLEY (1961) que descreve a análise quantitativa por difração de raios X apresentando diversos métodos. Foram feitas as verificações preliminares em bibliografia especializada, consulta às tabelas e aos difratogramas.

O estudo não procurou atender aos parâmetros da análise quantitativa, para qual o método de Rietveld é o mais indicado (ANTONIASSI, 2010) e se manteve na linha da análise qualitativa, para verificação e confirmação dos minerais dominantes encontrados nas amostras.

4.2.2. Massa específica por picnometria de gás hélio

Definidos como índices físicos as recomendações são citadas na NBR 15845, parte 2, (ABNT, 2015). São denominados índices físicos da rocha as propriedades de massa seca ou saturada, absorção de água, porosidade e densidade aparente.

Como não existe rocha com compacidade absoluta, pode-se afirmar que em todos os materiais rochosos há ocorrência de vazios. Sendo assim, o volume da rocha é formado pelo conjunto dos minerais constituintes e os vazios entre eles. A quantidade de vazios de uma rocha é inversamente proporcional à sua compacidade, refletindo em sua massa específica e por consequência em sua porosidade (CARVALHO, 2010).

São encontradas diversas definições para massa específica, de forma simples pode-se dizer que a massa específica de uma substância leva em consideração somente a quantidade de massa desse corpo.⁷

A massa específica aparente é a mais aplicável em rochas, sendo representada pela relação entre a massa das partículas sólidas e o volume da rocha e os valores são apresentados por g/cm³ ou kg/m³.

⁷ <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/massa-especifica.htm>, consulta em outubro de 2019.

CARVALHO (2010, p. 12) cita que “a massa específica aparente é influenciada pela umidade. Por este motivo, adota-se a determinação dessa massa no seu estado seco e saturado. Quando a determinação da massa for feita no seu estado natural, o teor de umidade deve ser conhecido quanto à porosidade”.

A mais aplicada também é a aparente, que correlaciona o volume de vazios e o volume da rocha. Alta porosidade significa, geralmente, alto índice de absorção d'água, tornando os minerais da rocha mais suscetíveis aos ataques pelas águas e outros agentes químicos (FRAZÃO, 2002).

O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor (FIGUEIREDO E MOURA, 2002). A Equação (11) mostra a relação de massa por volume, para definir a massa específica (ρ); massa (m) volume (v):

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (11)$$

Com este método de picnometria de gás, utilizado o hélio, pode-se medir apenas o volume do sólido e descontar do volume total da amostra, todos os poros (a menos que estes sejam fechados ou inacessíveis ao gás). Por outro lado, permite, ainda, medir volumes de sólidos com qualquer teor de umidade (FIGUEIREDO E MOURA, 2002). Portanto, é muito adequado para materiais com porosidade, como no caso das pedras.

Foram analisadas amostras do GRUPO 1 e do GRUPO 2, com aproximadamente 1,0 cm³, seccionadas em cortadeira de fita. O equipamento utilizado é do fabricante Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 Pycnometer.

Para cada amostra definiu-se três análises, cada uma, respectivamente, com cinco medições (ou corridas). Os testes foram feitos sob T=22°C a 23°C e percentual de 0,05% de variação.

O desvio padrão foi obtido para cada análise e o resultado final por amostra, é a média do desvio padrão destas três análises. Idem o valor médio da massa

específica obtida por amostra.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micromorfologia das superfícies das pedras carbonáticas e silicáticas, com e sem aplicação do revestimento com TiO_2 , foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. As amostras, submetidas à análise, foram cortadas, com formato regular e espessura aproximada de 5 mm e receberam camada metalizada.

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas pedras antes e após aplicação do compósito para observação da superfície 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.

Todos os tipos de pedras do GRUPO 2 foram avaliados nas condições naturais (sem compósito) e com compósito de 1% (p/v) TiO_2 e 1 ou 2 demãos, de acordo com a opção de aplicação para a respectiva pedra. Há ensaios com compósito de 2% (p/v) TiO_2 e 1 demão. Foram escolhidas três regiões de cada amostra e diferentes aumentos da imagem.

4.2.4. Brilho

Segundo SILVEIRA (2008), os principais parâmetros analisados referentes ao polimento de rochas ornamentais são o brilho, a rugosidade e o desgaste.

SILVA et al. (2008) cita que o polimento, realizado na superfície da rocha, aumenta a sua capacidade de refletir a luz, o que confere ao material a característica de refletir as ondas de luz visível (brilho).

O brilho indica assim, a capacidade de reflexão da luz visível incidida, o aspecto geral de uma superfície quando reflete a luz (DANA, 1956). Alguns autores como ERDOGAN (2000) defendem a ideia de conciliar o processo de polimento com métodos de análise de imagens. Isto consiste em um sistema que utiliza luz refletida a 60 graus em uma chapa, sendo o brilho captado por uma câmera de vídeo com

alta definição, que conectada a um computador transfere os dados para a obtenção de gráficos.

Estes gráficos mostram os valores de brilho sendo inversamente proporcionais à rugosidade das chapas, ou seja, quanto maior o brilho menor a rugosidade. SILVA et al. (2008, p.68) relaciona também o brilho à diáfaneidade dos cristais, “visto que os mesmos, muitas vezes, refratam a luz incidente diminuindo assim, a quantidade de luz refletida”.

SILVA et al. (2008) também apontam os fatores externos, tais como, condições climáticas, emissão de gases no trânsito, tipo e qualidade de argamassa de assentamento, impermeabilização e outros tratamentos como agentes de alteração das características estéticas do brilho do revestimento.

“É preciso ter claro que a estética depende de brilho, mas nem sempre a rocha com mais brilho é adequada a um determinado uso pretendido. A funcionalidade e aplicabilidade são os critérios primordiais para direcionar a utilização da rocha” (SILVA et al., 2008, p.67).

O Glossmeter é o equipamento mais utilizado para a medição de brilho. Este aparelho foi desenvolvido fundamentalmente seguindo o procedimento ditado pela Norma ASTM D 523-94 (CARVALHO, 2010).

Os medidores de brilho foram desenvolvidos para superfícies metálicas homogêneas, sendo também muito utilizados atualmente no setor de rochas ornamentais. Os aparelhos de medição de brilho têm a capacidade de medir até 100 pontos, onde o índice, exigido pelo mercado, deve superar 70 pontos medidos na escala dos aparelhos e 36 quanto maior a desigualdade dos aspectos estéticos (movimentos) de uma rocha, maior o número de medidas necessário para uma média representativa.

As variáveis do material que influenciam no brilho são: micro e macro-poros e fissuras de contorno de grãos, intracristalinas, intercristalinas e de clivagem. O brilho final de uma placa de granito, a exemplo, é influenciado também por fatores não inerentes à rocha a ser polida, como a escolha do abrasivo, a carga e a velocidade de rotação das cabeças de polimento e a velocidade do avanço da placa, ou seja, as variáveis operacionais (SILVEIRA, 2008).

CARVALHO (2010, p. 98 e 99) também destaca que uma determinada superfície de placa ornamental, composta por cristais diferentes, no processo de polimento “pode gerar desgastes distintos em função da dureza de cada cristal causando angulações diferentes da superfície dos cristais e gerando mudanças no comportamento do brilho”.

A reflexão especular foi determinada por um medidor de brilho marca Glossmeter 0-200gu - MTK-1260 no Depto Georrecursos/IST.

As medidas foram obtidas a partir das amostras do GRUPO2_{IST} para os ângulos de:

- 1) 20° - medição melhorada de superfícies de alto brilho
- 2) 60° - considerado um ângulo de medida universal para todos os níveis de brilho

4.2.5. Colorimetria

A verificação e a avaliação dos padrões de colorimetria permitem controlar o efeito de aplicação do compósito titânia-sílica sobre as amostras, ou de qualquer outro produto aplicado.

Medições de cor são usadas em estudos de conservação de rochas para controlar também, o efeito da limpeza, monitorar o reaparecimento de sujidades após procedimentos de conservação e também para identificar pigmentos (GIMENEZ, p. 24, 2018).

A investigação da colorimetria, antes e após a aplicação do compósito, foi realizada com o intuito de avaliar a modificação da cor, informação fundamental quando se trata de patrimônio histórico, considerando-se as propriedades estéticas originais das respectivas pedras.

Seguindo as recomendações de VIEIRA (2016), as intervenções executadas não devem alterar as características estéticas originais do substrato, principalmente no campo do patrimônio histórico. Neste sentido, foram realizadas medições de cor e brilho para averiguar possíveis alterações nas propriedades estéticas originais de pedras, após a aplicação do revestimento.

Desde 1963 a CIE (Comissão Internacional de Iluminação) recomenda o iluminante padrão D65 que apresenta uma temperatura correlata de cor de 6504K. Este é utilizado para representar a média da luz do dia, no espectro visível e também na região UV até 300nm. Este padrão é ainda utilizado nos espectrofotômetros.

Foi desenvolvido em 1976 pela CIE o sistema CIELAB, sendo um dos métodos mais utilizados atualmente para quantificar numericamente a cor. Este sistema, que é formado por um espaço tridimensional (Figura 37), divide a luz em parâmetros colorimétricos: luminosidade, que é 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 (GROSSI, 2013).

Figura 37 - Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$

Fonte: MINOLTA (1994).

A colorimetria foi medida seguindo o sistema CIELAB e a norma UNIEN15886. Iluminante D 65. A evolução da cor foi avaliada pela técnica de colorimetria diferencial, usando o sistema colorimétrico CIE $L^*a^*b^*$.

As diferenças de cor indicadas como ΔE^*_{ab} são importantes para avaliar relações visuais e numéricas (CIE, 1995) e podem ser calculadas pelas distâncias entre dois pontos no espaço tridimensional definido pelos parâmetros a^* , b^* e L^* . Matematicamente, o parâmetro colorimétrico ΔE^*_{ab} é descrito pela Equação (12) (SILVA et al., 2007):

$$\Delta E^* = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (12)$$

Os resultados obtidos a partir da Equação (12) podem ser analisados com base na classificação usada pela indústria de tintas em relação aos valores de ΔE^*_{ab} , para a percepção do olho humano. “De modo geral, diferenças de cor, em duas amostras justapostas, podem ser distinguidas em valores de ΔE^*_{ab} acima de 0,2-0,5 (DIN 6174, 1979)” (SILVA et al., p. 479, 2007).

Os valores de ΔE^*_{ab} podem indicar, a partir daí, desde uma pequena até uma muito grande alterabilidade, incluindo a classificação distinguível ou facilmente distinguível.

O ΔE^*_{ab} é um valor único que não explicita, se estiver fora da tolerância, quais parâmetros (L^* , a^* e / ou b^*) estão respectivamente, fora da tolerância. Pode ser enganoso em alguns casos em que ΔL^* , a^* ou b^* está fora da tolerância, mas ΔE^*_{ab} ainda está dentro da tolerância.⁸

Foram realizadas três medições em cada face da amostra definida para os experimentos (face com acabamento polido e tipo levigado). No caso do MTR foi mantido o acabamento natural, como já mencionado. Os parâmetros escolhidos no espectrofotômetro Konica Minolta CM-2500d foram iluminante D 65 (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.

O espectrofotômetro CM-2500d é um instrumento de medição portátil, projetado para avaliar as características de cor e brilho relativo de amostras de tamanho médio a grande, especialmente com superfícies planas. Para a análise dos dados foi utilizado o software On Color versão (5.4.5.1).

Manteve-se o mesmo padrão de três medições em cada face da amostra definida para os experimentos, quando utilizado o equipamento Tristimulus Colorimeter WSD- 3ª (Figura 38).

⁸ <http://cobra.rdsor.ro/cursuri/cielab.pdf>, consulta em setembro de 2019.

Figura 38 - Equipamento de colorimetria do Depto. Engenharia/IST

Fonte: autora

4.2.6. Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato é um método efetivo para entender o comportamento da superfície com as três fases do sistema (sólido/líquido/ar). Define-se uma linha de contato trifásica. O ângulo de contato é formado pela intersecção do líquido-vapor e líquido-sólido (Figura 39).

Teoricamente, espera-se que o valor do ângulo de contato seja a propriedade característica da superfície livre no ambiente particular (HEBBAR et al., 2017).

Figura 39- Ângulo de contato que se forma pelo líquido numa superfície, com a representação das energias livres interfaciais γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} , que definem o ângulo de contato e a equação de Young

Fonte: MARTINS, M. (2009)

O ângulo de contato (CA) é o parâmetro mais importante usado para indicar a sustentabilidade em relação à absorção de água em superfícies sólidas. Para avaliar o desempenho de molhabilidade, vários métodos devem ser desenvolvidos a partir de uma área de superfícies sólidas (ZHAO e JIANG, 2017).

A verificação do ângulo de contato (θ) permite indicar a alteração cinética da penetração de água. O aparelho gera foto clara da gota e faz a leitura com precisão do respectivo ângulo contato (θ).

A norma ASTM D7334 descreve a goniometria, que envolve a observação de uma gota d'água sobre a superfície protegida dos corpos de prova - indica o procedimento adotado para o ensaio. Como apresentado anteriormente, o ângulo de contato é uma grandeza que tem relação com o grau de afinidade que um material tem com a água (MEDEIROS et al., 2015).

Nesta pesquisa foram utilizados os equipamentos Drop Shape Analyser - DSA 100 e DSA 25, ambos da empresa alemã, KRÜSS. Os equipamentos são analisadores da forma da gota, tipo goniômetro de contato, que serve tanto para gota séssil quanto para bolha cativa e faz a medição do ângulo de contato. Os aparelhos registram as fotos da respectiva gota de água em contato com a superfície da amostra.

O goniômetro permite a leitura dos ângulos formados pelo contato da gota de água com a superfície da respectiva amostra, à direita e à esquerda. O ângulo médio por medição, é indicado a partir da resultante destes dois ângulos.

As amostras do GRUPO 1 foram lavadas antes do teste e secadas com secador e também ao ar. Para as amostras do GRUPO 2 optou-se por secar as amostras ao ar, evitando-se assim, aquecer a superfície das pedras.

Foram adotados três pontos diferentes como procedimento padrão para gotejar a água, em cada amostra submetida à análise. Em cada ponto foi feito o total de 20 medições e obtido o ângulo médio por ponto.

As medições de ângulo de contato foram realizadas para o conjunto de três amostras de cada tipo de pedra, natural e tratada e de acordo com as aplicações de cada grupo, como indicado a seguir. O desvio padrão foi calculado pela diferença do ângulo final médio do respectivo conjunto de três amostras.

GRUPO 1: naturais, sem aplicação de compósito
com aplicação da mistura TEOS com 2% (p/v) TiO_2 + Octilamina
com aplicação de TEOS + Octilamina (sem TiO_2)

GRUPO 2: naturais, sem aplicação de compósito
 com aplicação da mistura TEOS com 1% (p/v) TiO_2 + Octilamina
 com aplicação da mistura TEOS com 2% (p/v) TiO_2 + Octilamina

GRUPO 2_{IST}: com aplicação da mistura TEOS com 1% (p/v) TiO_2 + Octilamina

As medições dos ângulos de contato foram importantes para avaliar sobretudo, os valores dos ângulos de acordo com o teor de titânia no compósito, para o GRUPO 2. Algumas medições foram feitas ao longo de meses, de mesmas amostras, para avaliar se houve alteração do ângulo de contato.

4.2.7. Absorção de água

O coeficiente de absorção d'água é um parâmetro de avaliação preliminar da compactação, resistência e durabilidade da rocha, sendo um fator crucial na escolha do material para usos que envolvam prolongados contatos com água (CAMARGO, 2009).

“O índice de absorção d'água, por sua vez, indica a capacidade da rocha ser encharcada por líquidos” (CHIODI FILHO e RODRIGUES, .2009, p. 22).

Os três ensaios adotados de absorção de água, por capilaridade, método da esponja de contato e permeabilidade à água sob baixa pressão com tubos de Karsten, foram realizados em laboratórios da Eng.^a Civil e Georrecursos do Instituto Técnico Superior de Lisboa (IST).

Foram utilizadas as amostras do GRUPO 2_{IST}, tratadas com compósito com 1% (p/v) TiO_2 e as amostras naturais, sem aplicação de compósito, deste grupo. De cada tipo de pedra utilizou-se três amostras tratadas e três sem tratamento – medida de 5 X 5 X 2 cm.

As amostras do GRUPO 2_{IST}, com tratamento, receberam esse teor de titânia e o número de demãos de aplicação, em função da análise de resultados de colorimetria, com melhor desempenho do ΔE^* , e resultados de ângulo de contato.

4.2.7.1. Absorção de água por capilaridade

Segundo LOPES (p. 14 e 17, 2014) “o fenômeno de capilaridade implica, em si, a deslocação de uma determinada massa de ar contida nos poros que é substituída pela água, ao ascender pelo material”. Assim, o processo de capilaridade que faz ascender a água pelo material, também produz deslocamento do ar, que se desloca dando espaço à água para que ocupe o seu lugar. “Nas argamassas e nas rochas é possível fazer uma simplificação, assumindo o escoamento no sentido unidirecional, pois a análise é macroscópica”.

PÁSCOA (2012, p.14) cita que “o transporte de água líquida em materiais porosos ocorre essencialmente por capilaridade. A capilaridade é o processo de progressão de água líquida através dos poros capilares do material, que ocorre quando as forças de atração entre o líquido e o material sólido são mais fortes que as forças de coesão do líquido”.

Os materiais porosos podem ter: microporos, que são poros de menor tamanho, que não permitem o movimento de água e transporte de humidade neste tipo de poros; poros capilares ou mesoporos, são poros de tamanho intermédio, onde ocorre transporte de água líquida; e macroporos, com dimensões maiores e onde ocorre a migração do vapor de água (PÁSCOA, 2012).

A maioria dos materiais de construção possui porosidade aberta permitindo a circulação de água no seu interior, sendo a dimensão e a geometria dos poros os fatores que influenciam a permeabilidade do material. Num material impermeável não há comunicação entre os vazios. Em termos de determinação, a porosidade é definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total de sólido. Complementarmente à porosidade é expressa a compactidade, que traduz a razão entre o volume de sólidos e o volume total do sólido (GOMES, 2006).

Em função da medida das amostras desta pesquisa ter sido definida a partir da chapa de corte de pedra ornamental, com espessura de 20 mm, a relação base versus altura não seguiu a recomendação da NBR 15845-2 (ABNT, 2015), que indica a relação de 1: 1 - considerando as amostras com dimensões entre 50 mm e 70 mm. O tamanho das amostras aqui utilizadas difere também da EN 1015-18:2002.

Para o procedimento do teste, seguiram-se as recomendações da UNI EN15801: 2010: as amostras foram colocadas em recipientes, sobre papel tipo “filtro” e em contato com água desmineralizada: quando tratadas com o lado revestido, quando naturais, com o lado com acabamento preferencial. O nível de água no recipiente foi mantido constante (BERGAMONTI et al., 2013).

A quantidade de água absorvida foi calculada pela Equação (13):

$$Q_i = \frac{(M_i - M_0)}{A} \quad (13)$$

Onde M_0 é a massa da amostra seca, M_i é a massa no tempo t_i , e A é a área em contato com o papel de filtro úmido. A inclinação foi calculada por ajuste aleatório dos dados, considerando $Q_i = 0$ para $t_i = 0$.

Com a Equação (13) obtém-se o resultado do aumento de massa de água que ascende por capilaridade, pela secção da amostra em contato com a superfície da água. Quanto menor for o coeficiente de absorção capilar, menor é a velocidade de absorção e assim melhor o desempenho do hidrófugo aplicado (ESTEVES, 2014, p. 48).

O coeficiente de capilaridade pode ser indicado para o intervalo entre 3 ou 5 min e 60 min, segundo a EN 1015-18:2002, obtido pela Equação (14), também citado por ESTEVES (2014):

$$C = \frac{M_2 - M_1}{A \cdot (\sqrt{60} - \sqrt{5})} \quad (14)$$

Onde:

- C – coeficiente de absorção de água por capilaridade ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$)
- M_1 – massa do provete aos 5 min (kg)
- M_2 – massa do provete aos 60 min (kg)
- A – área da base imersa (m^2)
-

O valor do coeficiente de absorção de água é determinado pela média dos resultados individuais, no caso, de três amostras do mesmo tipo.

Segundo a Norma EN1925:1999, para os testes de absorção de água por capilaridade para pedras naturais o tempo deve ser em função do tipo de material poroso: de rápida absorção de água, de 1 minuto até um dia (períodos de

1,3,5,10,15,30,60,480 e 1440 min); ou de lenta absorção, a partir de 30 minutos até 3 dias de observação (períodos de 30,60,180,480,1440,2880,4320 min). Os resultados obtidos podem ter uma variação de 5% de acuidade. Devem ser feitas no mínimo seis medições por ensaio.

A Norma EN1925:1999 indica que o fim do teste pode ser alcançado, quando as diferenças entre duas pesagens sucessivas, não for maior que 1% da massa de água absorvida pela amostra avaliada.

As medições foram realizadas para os períodos indicados pela Norma, ou tempos próximos, e anotadas por até 3 dias, para a montagem dos gráficos. Mas os ensaios foram mantidos por 4 a 10 dias de observação e controle de massa das amostras. Para esses períodos mais longos as informações obtidas são apresentadas apenas nos anexos.

Para a pesagem das amostras foi utilizada a balança da Mettler Toledo com precisão de 0,01 g.

Nas Figuras 40 e 41 são mostrados os aspectos das amostras durante os ensaios de capilaridade, com o plástico tipo “filme” de PVC nas laterais das amostras, para reduzir área de contato com a água. Para este tipo de pesquisa o objetivo é avaliar a absorção de água da face principal de cada amostra - face levigada e/ou tratada.

Figura 40 - Amostras de GCM_{IST} no ensaio de capilaridade envolvidas com plástico para reduzir área de contato.

Fonte: Autora

Figura 41-Amostras de GPP_{IST} e MTR_{IST} nas bandejas com água, para os testes de absorção de água por capilaridade

Fonte: Autora

Fonte: Autora

A partir dos dados são plotados gráficos que relacionam a massa das amostras com a raiz quadrada do tempo de imersão em uma lâmina de água, com as respectivas pesagens ao longo do tempo.

4.2.7.2. Método da esponja de contato

O método de esponja de contato é recomendado para avaliar a absorção de água de um material abaixo da superfície. Com essa informação, o conservador/ restaurador tem mais controle na avaliação das necessidades de um tratamento e seleção do produto mais adequado (VANDEVOORDE et al., 2008, p.46).

O método da esponja e o método de Karsten são métodos não destrutivos citados como mais importantes que permitem a medição da absorção da água in situ. Também em relação ao teste de absorção de água por capilaridade, o método da esponja é eficiente para avaliação da barreira hidrofóbica (VANDEVOORDE et al., 2008).

VANDEVOORDE et al. (2008) sistematizaram alguns resultados a partir da observação de pedras com porosidades homogêneas e heterogêneas, avaliando aspectos como: o efeito do operador, a pressão na esponja, a quantidade de água na esponja e o tempo de contato.

São indicadas para este método as placas-TLC (Thin Layer Chromatography), gama de sílica gel com um material ligante polimérico, que resulta numa superfície uniforme e dura, pois, “devido aos pequenos poros das placas de TLC, o efeito da pressão aplicada é insignificante em comparação com as altas forças intermoleculares entre o líquido e a sílica, que é responsável pelo efeito capilar” (VANDEVOORDE et al, 2008, p.44).

Os testes foram feitos nas pedras porosas não tratadas e tratadas, em ambiente de laboratório, para avaliar seu desempenho em comparação com os dois outros sistemas adotados na pesquisa (método de Karsten e de absorção de água por capilaridade). Inicialmente, são feitas as medições de massa de cada amostra e também, da massa de cada esponja utilizada, antes de se acrescentar a água.

Foi utilizado um tipo de placa, confeccionadas em poliestireno (PS), com 5,6 cm de diâmetro – e uma esponja tipo Spontex com 7 g de água. Na Figura 42 é mostrada a pesagem da esponja na placa, após a aplicação da água.

Figura 42- Aplicação de 7g de água na esponja e medição da esponja com a água

Fonte: Autora

Para absorção de água pela pedra, a placa de contato foi pressionada contra uma superfície de pedra, por 90 s. O método foi usado manualmente, com uma quantidade de pressão aplicada com o objeto (no caso uma pedra) que foi apoiado sobre a placa de PS. Na sequência a pressão vai para a esponja, determinada pelo contato das bordas da placa de contato com a superfície examinada. A placa de

contato com a esponja foi colocada sobre uma bancada, para pressionar a esponja, com o objeto posicionado como na Figura 43.

Figura 43 - Pressão aplicada com objeto

Fonte: Autora

Após, é verificado a massa da esponja dentro da placa, após o contato (Figura 44). Com uso da balança mede-se a massa inicial e final da placa de contato contendo a esponja úmida, antes e depois do contato com uma superfície. Ao término de 90 s, é feita a pesagem da esponja e também da respectiva amostra de pedra.

Figura 44-Amostra de pedra com água após o tempo de 90 s de absorção de água

Fonte: Autora

VANDEVOORDE et al. (2008) sugerem no método manual, aplicar uma quantidade de pressão determinada apenas pelo contato das bordas da placa de contato com a superfície examinada. Portanto, a absorção de água pela amostra foi oposta à força da gravidade, assemelhando-se as circunstâncias de medição do método de subida capilar.

Os resultados são expressos pela diferença de massa em função da área por metro quadrado e do tempo, Equação (15):

$$W_a (g/m^2s) = \frac{\Delta m}{A.t} = \frac{(m_i - m_f)}{A.t} \quad (15)$$

- W_a , representa a absorção de água por metro quadrado e unidade do tempo;
- m_i é a massa inicial da esponja;
- m_f é a massa da esponja dentro da placa, após o contato.
-

4.2.7.3. Permeabilidade à água sob baixa pressão com tubos de Karsten

A técnica do tubo de Karsten permite simular ação de chuva e vento (ESTEVES, 2014), pela determinação da quantidade de água absorvida à superfície sob um gradiente de pressão, numa dada área e durante um determinado intervalo de tempo.

LOPES (2014) cita estudos sobre a ascensão de água em tubos de vidro e que a ascensão não é linear tendo ligeiras oscilações.

GROSSI (p. 65, 2013) cita o uso dessa técnica para monitoramento e avaliação do Conselho de Patrimônio Nacional da Suíça para os tratamentos de conservação em pedra, com o objetivo de verificar quando a pedra necessitava ser tratada novamente. A partir de uma intensa pesquisa sobre métodos não destrutivos utilizados em rochas, o uso do tubo de Karsten, foi considerado um bom indicador da durabilidade do tratamento.

Para a realização deste ensaio, são necessários os seguintes materiais:

: • tubos graduados de vidro com capacidade de 4 cm³; denominados tubos de Karsten para superfícies verticais, em forma de cachimbo e com graduação de 0 a 4 ml -e valores intermediários de 0,1 ml.

- selante mastique;
- cronômetro;

O selante mastique, utilizado ao invés do silicone, segue recomendação do ensaio do LNEC FE Pa 39 (2002).

O seguinte procedimento foi adotado:

- garantir a verticalidade dos tubos (Figura 45);
- colocar o selante nas bordas dos tubos graduados de forma a fixá-los na superfície das amostras (Figura 46);
- posicionar os tubos graduados na amostra e preenchê-los com água destilada até à referência inicial de 0 cm³
- registrar a descida do nível de água após 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120min, sem reposição do nível de água.

Em cada amostra a saída do tubo, o cachimbo, foi posicionado mais central. Devido à área reduzida da amostra, optou-se por uma única fixação sobre cada amostra, natural ou tratada.

Figura 45 - Suporte dos tubos de Karsten montados

Fonte: Autora

Figura 46 - Uso do mastique para selar o cachimbo na pedra

Fonte: Autora

ESTEVEES (2014) cita a determinação da absorção de água aos 60 minutos (m^3/h), a partir da acumulação dos valores de água absorvidos pela amostra (m^3) para esse período de tempo, com o respectivo coeficiente de absorção de água, utilizando-se a equação (16), como indicado por RILEM - TC 25-PEM (1980).

$$C_{abs}^{60 \text{ min}} = \frac{A_{bp} \cdot 10^{-3}}{A_{contacto} \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{60}} \quad (16)$$

Onde:

- $C_{abs}^{60 \text{ min}}$ - coeficiente de absorção de água aos 60 minutos ($\text{kg}/\text{m}^2\sqrt{\text{min}}$)
- A_{bp} – massa de água absorvida aos 60 minutos (kg)
- $A_{contacto}$ – área de contato do tubo com a superfície (considera-se = $5,7 \text{ cm}^2$)

Os resultados podem ser expressos sob a forma de gráficos de absorção de água, que relacionem o volume de água absorvida em cm^3 (ordenadas) com o tempo em minutos (abcissas).

O tempo de ensaio de até 120 min foi citado por ESTEVEES (2014), como mais determinante para definir o comportamento do tratamento face à absorção de água.

Para a análise dos resultados foram priorizados os cálculos de coeficiente de absorção de água para 60 e 120 minutos de testes e os dados apresentados em tabela e gráficos.

Optou-se em deixar os tubos montados até completar-se 24 horas de ensaios, nos casos em que não tenha sido atingida a capacidade máxima, em tempos inferiores. O desempenho final, para um período mais longo, também é apresentado em gráficos.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pesquisa foi realizada de maneira experimental e em escala laboratorial. Trata-se de uma pesquisa com abordagens quantitativas; entretanto aspectos qualitativos, identificados durante os experimentos, também são importantes fontes de informação. Além disso, de maneira quase sequencial, os resultados de uma etapa servem de subsídios para a etapa seguinte.

Foram avaliadas algumas propriedades físicas e alterações ocorridas com o uso do compósito com TiO_2 , aplicado na camada superficial de revestimento da pedra ornamental. Na investigação não foram verificados aspectos estruturais e mecânicos dos materiais de suporte.

5.1. Análise petrográfica por DRX

Na Tabela 6 são apresentadas as composições mineralógicas das pedras, determinadas por difração de raios X. No caso do Mármore Branco Cintilante (MBC), a presença de dolomita, além da Calcita e Magnesita confere maior dureza às pedras. A reação ao ácido clorídrico diluído indica que o carbonato principal é dolomita, devido à baixa efervescência observada. (GIMENEZ, 2018).

A amostra de Mármore Travertino (MTR) também é constituída por Calcita e Magnesita. A presença de Calcita nos mármore foi confirmada no presente estudo pelo ensaio com ácido (efervescência dos pós).

Os mármore são definidos com rochas monominerálicas e os granitos, como rochas pluriminerálicas. Na composição geral, os granitos possuem Quartzo, Feldspato e Mica, com variações dos respectivos percentuais e outros minerais secundários presentes. No caso do Granito Preto São Gabriel (GPSG) há presença de Mica e Feldspato. No Granito Cinza Mauá (GCM) há maior presença de Quartzo e Mica. No Granito Preto Piracaia (GPP) há presença de Feldspato, Mica e Quartzo.

Tabela 6 - Composição mineralógica das amostras de pedras 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
GPSPG	Granito Preto São Gabriel	Hiperstênio Diorito	Feldspato e Mica

Fonte: Autora

5.1.1. Análise da titânia e do compósito por DRX

A análise por DRX do TiO_2 P25 comprovou a predominância da fase anatásio na composição da titânia. A fase rutilo aparece em menor proporção. Esta estrutura cristalina tem papel fundamental na atividade catalítica do nanocompósito estudado.

Para análise do compósito, este foi seco em temperatura ambiente, no tempo transcorrido de forma natural. Os pós obtidos em pelo menos, três amostras preparadas com os componentes, titânia, TEOS e octlamina, foram submetidos à análise de DRX e pelos resultados, evidenciou-se a presença da titânia, nas fases anatásio, rutilo e inclusive fase brookita. Observou-se também a presença do SiO_2 , proveniente do componente do TEOS.

No sistema binário SiO_2 - TiO_2 ocorre a tendência de se estabilizar a fase anatásio e o tamanho dos nanocristais. Como citado por MANFRIM et al. (2010), em menores concentrações de titânia há a tendência de se retardar a transição de fase anatásio para rutilo. O aparecimento da fase brookita pode indicar maior teor da titânia, em relação à mistura inicial, após a evaporação do TEOS.

5.2. Massa específica

Na tabela 7 são apresentados os resultados de massa específica de algumas amostras avaliadas, do GRUPO 1 ou do GRUPO 2, por meio do teste de picnometria de gás hélio.

Tabela 7- Tabela de massa, massa específica e volume das amostras naturais do GRUPO 1 e do GRUPO 2

amostra	grupo	massa da amostra	massa específica	desvio padrão	volume
tipo	nº	(g)	(g/cm³)	(g/cm³)	(cm³)
MBCA	GRUPO 1	3,02	2,69	0,0020	1,12
TR		2,85	2,61	0,0040	1,09
GCM		2,64	2,69	0,0020	0,98
GPSG		3,50	3,06	0,0010	1,14
MBC	GRUPO 2	4,11	2,85	0,0010	1,44
MTR		3,04	2,62	0,0013	1,16
GCM		2,74	2,68	0,0013	1,02
GPSG		3,49	3,07	0,0018	1,14
GPP		1,91	2,78	0,0020	0,69

Fonte: Autora

Na Tabela 8 são apresentados dados de massa específica da Norma Técnica ASTM C97 e valores médios obtidos segundo ensaios tecnológicos realizados pelo IPT (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009). Por meio destas informações verifica-se que todas as amostras da pesquisa têm valores acima dos limites de massa específica, indicados pelas duas fontes, de acordo com o respectivo tipo de pedra. Os limites estabelecidos são indicados para o bom desempenho do uso destas pedras ornamentais e é um parâmetro petrográfico importante.

Tabela 8- Limites estabelecidos para uso dos diferentes tipos de rochas ornamentais

tipos de pedras	massa específica IPT	massa específica (ASTM C97)
	(g/cm³)	(g/cm³)
Granitos	2,63	> 2,56
Mozonitos	2,75	
Mármore gerais	2,70/2,90	
Mármore Calcítico		> 2,595
Mármore Dolomítico		> 2,80
Mármore Travertino		> 2,305

Fonte: Adaptado (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009)

5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram obtidas as micrografias dos pós de SiO_2 (Figura 47) e do compósito $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Figura 48). As partículas aparecem mais dispersas na Figura 48, em função da presença da titânia. Entretanto, uma imagem de alta resolução é necessária para melhor visualização dessas partículas, cujo tamanho e forma são parâmetros fundamentais para definição do seu empenho fotocatalítico.

Figura 47 - Micrografias das amostras de pó de SiO_2 obtido a partir de TEOS + Octilamina – (a) e (b) em diferentes ampliações

Figura 48 - Micrografias das amostras de pó do compósito SiO_2 + Octilamina + TiO_2 : (a) e (b) em diferentes ampliações

Nas Figuras 49 a 53 são mostradas as micrografias obtidas por MEV das pedras do GRUPO 2, sem compósito e com a deposição do compósito. A aplicação do compósito foi feita com 1% (p/v) de TiO_2 , com uma demão e duas demãos, para cada tipo de pedra.

Os resultados permitem apontar uma maior homogeneidade da superfície no uso do compósito com aplicação de 2 demãos, em todos os suportes pétreos. A observação das micrografias também permite afirmar que as partículas que constituem os compósitos de titânia-sílica são de dimensão nanométrica e estão com boa dispersão, apresentando uma distribuição homogênea no substrato.

Figura 49 - Micrografias das amostras de pedra: (a) GPP natural; (b) GPP 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) GPP 2% TiO_2 com 1 demão

Fonte: Autora

Figura 50 - Micrografias das amostras de pedra: (a) MBC natural; (b) MBC 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) MBC 2% TiO_2 com 1 demão

Fonte: Autora

Figura 51 - Micrografias das amostras de pedra: (a) MTR natural; (b) MTR 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) MTR 1% TiO_2 com 1 demão

Fonte: Autora

Figura 52 - Micrografias das amostras de pedra: (a) GCM natural; (b) GCM 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) GCM 1% TiO_2 com 1 demão

Fonte: Autora

Figura 53 - Micrografias das amostras de pedra: (a) GPSG natural; (b) GPSG 1% TiO_2 com 2 demãos e (c) GPSG 1% TiO_2 com 1 demão

Fonte: Autora

5.4. Brilho

As amostras do GRUPO 2_{IST}, com acabamento de superfície levigado, utilizadas nas últimas séries de testes, foram avaliadas quanto ao brilho de suas superfícies tratadas e como comparativo, as respectivas amostras das pedras sem tratamento.

Foram verificados os ângulos de 20° e 60° e respectivo desvio padrão (Tabela 9), seguindo-se a definição de brilho citada por CAMARGO (2009), como a capacidade de reflexão da luz visível incidida sobre a superfície da pedra, ou seja, o aspecto geral de uma superfície quando reflete a luz.

Por não terem polimento com brilho ou alto brilho, mas apenas um acabamento acetinado, o ângulo de 20° que indica a variação de médio a alto brilho, não teve alteração significativa entre as amostras naturais e as amostras tratadas. Já para o ângulo de 60°, ao qual se atribui menor brilho, houve maior desvio padrão e diferencial de valores.

SILVEIRA (2008) analisaram o ângulo de incidência de 60°, em sete tipos de placas pétreas, sendo cinco granitos e dois mármore. O brilho foi medido na superfície dos vários litotipos (placas usadas em fachadas), comparada a uma respectiva placa nova, obtida em marmoraria. Justamente, o ângulo de 60°, considerado um ângulo de medida universal para todos os níveis de brilho e ao qual não se atribui alto brilho, foi suficiente para avaliar a perda do brilho nas placas aplicadas na fachada, pós uso.

Tabela 9-Variação de brilho nas amostras naturais e tratadas do GRUPO 2^{IST}

dados p/ gráficos	média	desvio padrão	média	desvio padrão
	ângulo 20		ângulo 60	
GCM T	1,6	0,2	3,0	0,3
GCM N	2,1	0,4	6,1	1,1
MBC T	3,2	0,1	2,8	0,1
MBC N	3,2	0,1	3,0	0,2
GPP T	0,6	0,0	1,6	0,1
GPP N	0,6	0,1	2,5	0,1
GPSG T	1,1	0,1	6,1	0,8
GPSG N	2,0	0,3	12,5	2,7
MTR T	2,6	0,0	1,6	0,0
MTR N	2,4	0,0	1,6	0,0

Fonte: Autora

Os resultados da medição a 60° (Tabela 9) mostram as variações entre as pedras naturais e as superfícies tratadas, com o compósito com titânia. Na análise, verificou-se que as variações maiores ocorreram nas amostras de GPSG_{IST} e de GCM_{IST}, com até 50% de redução do brilho; e também para a pedra GPP_{IST} – mas com menor diferença, por volta de 36% de redução. Esses resultados indicam que o tratamento com titânia na pedra de cor média (GCM_{IST}) e nas duas pedras escuras (GPSG_{IST} e GPP_{IST}), reduz o brilho destas superfícies.

O MBC_{IST} apresentou uma redução do brilho em torno de 7% apenas, nas superfícies tratadas, portanto sem alteração significativa do brilho. O MTR_{IST} não teve alteração do brilho.

Os tipos de minerais que constituem a rocha são importantes para analisar o resultado de variação do brilho, como citado por SILVEIRA (2008). Na Tabela 9 os resultados analisados para a medição de 20° podem ser relacionados à composição mineralógica da respectiva amostra.

No caso do Granito Cinza Mauá tem em sua composição, fenocristais de feldspato potássico de cor branca com dimensões variando de 10 a 15 mm e matriz de granulação média, perceptível, visível em análise macroscópica (GIMENEZ, 2018), que resultam nos pontos de brilho médio. De modo geral, a medição indicou no conjunto, baixo brilho.

O Mármore Branco Cintilante é considerado um mármore dolomítico, rocha de coloração branca e estrutura maciça, com cristais de carbonato com dimensão média (GIMENEZ, 2018). Em função da dolomita, apresenta maior brilho, mesmo tendo as amostras acabamento levigado.

O brilho de menor intensidade foi medido nas amostras de Granito Preto Piracaia. A sua constituição explica esse fator: predomínio do plagioclásio e também de biotita, conferindo à composição mineralógica aspecto mais escuro e menos reflexivo.

O Mármore Travertino torna-se mais reflexivo em função da cor clara, apresentando um valor de brilho médio. Sua composição de calcita e magnesita, sem receber tratamento de alto brilho polido, lhe confere uma superfície acetinada. Os macro poros e fissuras, no caso dos Travertinos, também influenciam nas medições de brilho.

O Granito Preto São Gabriel tem uma coloração cinza escura esverdeada, com associações de minerais escuros, com magnetita; tem grande percentual de plagioglásio e presença significativa de biotita (CARVALHO, 2010). Mas sua composição variada faz com que apresente maior brilho do que no caso, o GPP. É um mineral fácil para receber polimento e adquirir alto brilho.

5.5. Colorimetria

Os resultados de espectrofotometria do GRUPO 1 são apresentados na Tabela 10 e além de pedras naturais, tratadas com titânia, incluem amostras com aplicação da suspensão sem titânia.

Tabela 10- Resultados de espectrofotometria das amostras de pedras do GRUPO 1 para os parâmetros L* a* b* com médias e DP (desvio padrão)

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

Fonte: Autora

Os resultados de espectrofotometria das amostras, quando aplicada a suspensão sem titânia, indicaram que, para essas pedras os valores de luminosidade, parâmetro L* e o parâmetro b* se mantiveram mais regulares ou tiveram pouca variação.

As maiores variações de saturação e do parâmetro b* negativo (cor azul) ocorrem nas pedras escuras, com a aplicação do compósito sílica-titânia. Houve aumento da luminosidade, proporcionalmente menor em relação aos outros dois parâmetros. A menor variação desses parâmetros, com a presença da titânia, foi observada para as pedras MBCA, por serem brancas, sendo que a maior alteração foi apenas para luminosidade, quando aplicada a titânia.

A titânia de modo geral, intensifica o azul na aparência colorimétrica das pedras

(Figura 54). 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 quantidade aplicada de quatro demãos do compósito. Devido às demãos aplicadas, mesmo no caso do MBCA, o compósito com a titânia deixou em algumas amostras, manchas esbranquiçadas (Figura 55).

Figura 54- Em GSPG 1 (a) observa-se a olho nú, alteração da coloração em função do compósito com titânia, do alto brilho da superfície e realçador de cor aplicado comercialmente na amostra - Em GCM 1 vê-se alteração maior em (b) da coloração do que na amostra (c)

Fonte: Autora

Figura 55- Em MBCA (GRUPO 1) vê-se pontos de esbranquiçamento na amostra em função do alto brilho e pré-tratamento comercial com resina, após aplicação do compósito com titânia

Fonte: Autora

No caso do TR 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 TEOS.

No caso das outras três pedras (MBCA, GCM 1 e GPSG 1) o parâmetro a^* é negativo (verde) e praticamente, não houve variação deste parâmetro.

Quanto ao ΔE^* , considerado um valor único que leva em consideração as diferenças entre L^* , a^* e b^* da amostra e padrão, para análise dos resultados, foi utilizada a Tabela 11, que classifica as variações colorimétricas de imperceptível até muito grandes.

Tabela 11-Diferenças do ΔE^*_{ab} e classificação de alterabilidade

Diferenças (ΔE^*_{ab})	Classificação
0,0 - 0,2	Imperceptível
0,2 - 0,5	Muito pequena
0,5 - 1,5	Pequena
1,5 - 3,0	Distinguível
3,0 - 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6	Muito grande

Fonte: Adaptado (SILVA et al., 2007)

Na Tabela 12 são apresentados os resultados do cálculo do ΔE^* - entre a variação de parâmetros L^* , a^* , b^* , de amostras naturais e tratadas, para o GRUPO 1.

Tabela 12-Valores do ΔE^*_{ab} para amostras do GRUPO 1, com titânia

GRUPO 1	ΔE^*
TIPOS DE PEDRAS	2% titânia
	4 demãos
MBCA	5,2
TR	8,8
GCM	5,8
GPSG	20,3

Fonte: Autora

Os valores obtidos para as amostras, indicam na Tabela 12 diferenças dos padrões colorimétricos muito altas, para o TR e o GPSG, e para MBCA e GCM, facilmente distinguíveis.

A análise final para o GRUPO 1 do ΔE^* , em relação aos valores apresentados nos testes com o GRUPO 2, comprova o comprometimento das superfícies do GRUPO 1, em função de pré tratamentos comerciais recebidos e, também, do tipo de polimento da superfície, quando da aplicação da suspensão com a titânia.

Para as amostras do GRUPO 2 (Figura 56) os resultados dos parâmetros L^* , a^* e b^* , com o respectivo desvio padrão, são apresentados na Tabela 13.

Figura 56- Granito Preto São Gabriel, Mármore Travertino, Granito Cinza Mauá, Mármore Branco Cintilante e Granito Preto Piracaia – Amostras tratadas do GRUPO 2

Fonte: Autora

Tabela 13 - Resultados de espectrofotometria das amostras do GRUPO 2 para os parâmetros L^* a^* b^* com médias e DP (desvio padrão)

parâmetros	L^*	L^*	a^*	a^*	b^*	b^*
ESPECTROFOTOMETRIA	média	DP	média	DP	média	DP
GRUPO 2						
MBC _{nat}	82,6	0,5	-0,7	0,01	-2,4	0,1
MBC _{1% 2 demãos}	84,4	0,5	-0,8	0,3	-2	0,1
MBC _{2% 1 demão}	87,4	0,4	-0,6	0,1	-2,2	0,3
MBC _{2% 2 demãos}	98,9	0,5	-0,8	0	-3,1	0,1
MTR _{nat}	78,3	1,1	3	0,2	10,6	1,2
MTR _{1% 2 demãos}	85,1	0,8	2,6	0,1	10	0,5
MTR _{2% 1 demão}	81,4	2,2	2,4	0,5	8,9	1,9
MTR _{2% 2 demãos}	88,7	1,1	3,3	0,2	6,9	1,2
GCM _{nat}	58,5	8,9	-0,8	0,2	-0,5	0,1
GCM _{1% 1 demão}	62,3	4,2	-1	0,1	-2,2	1,5
GCM _{1% 2 demãos}	60,4	7,9	-1	0,2	-1,6	0,7
GCM _{2% 1 demão}	78,1	2,5	-1,1	0,2	-2,6	0,6
GCM _{2% 2 demãos}	72,5	1,1	-1	0,2	-8,6	2,3
GPP _{nat}	38,8	2,8	-0,9	0,3	-2,4	0,4
GPP _{1% 1 demão}	40,6	3,6	-1,2	0,1	-3,1	0,3
GPP _{1% 2 demãos}	39,8	2,9	-1,1	0,1	-4,7	0,3
GPP _{2% 1 demão}	50,3	1,8	-1,4	0,1	-7	1,9
GPP _{2% 2 demãos}	56,1	1,7	-1,3	0,1	-10,7	0,9
GPSG _{nat}	29,6	0,6	-0,5	0,1	-1,6	0,3
GPSG _{1% 1 demão}	31,5	1,4	-0,5	0,2	-2,8	0,2
GPSG _{1% 2 demãos}	32,6	1,7	-0,6	0	-4,9	0,3
GPSG _{2% 1 demão}	37,1	2,9	-0,5	0,2	-5,5	1,6
GPSG _{2% 2 demãos}	48,1	8,7	-0,91	0,3	-13,4	4,7

Fonte: Autora

Verificou-se menor variação para a luminosidade no caso das pedras GPSG, GPP e GCM na aplicação do compósito com 1% (p/v) TiO_2 , com baixa variação para 1 a 2 demãos de aplicação.

Para o MBC esse mesmo compósito também proporcionou bom resultado com duas demãos. Só no caso do MTR 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 apresentou bom resultado com duas 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 ou negativo para as outras pedras) não teve alteração significativa.

A maior variação foi para o GPSG, 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, neste GRUPO 2.

Os resultados de espectrofotometria obtidos indicaram as variações colorimétricas menores após a aplicação do compósito com 1% (p/v) de titânia. Definiu-se para a etapa subsequente de testes, o protocolo de aplicação de duas demãos em todas as pedras, à exceção da GPSG, que ficou limitada a uma demão do compósito.

A Tabela 14, com os parâmetros L^* , a^* e B^* e respectivo desvio padrão, foi elaborada a partir da medição do lote de amostras do GRUPO 2_{IST}, a partir do protocolo definido acima e que foi a condição dos suportes utilizados nos testes de absorção de água. O GRUPO 2_{IST} foi usado assim, para continuidade da pesquisa e etapa de novos testes.

Tabela 14-Resultados de espectrofotometria das amostras de pedras do GRUPO 2_{IST} para os parâmetros L* a* b* com médias e DP (desvio padrão) - comparação com dados similares do GRUPO 2, considerado o mesmo % de titânia e número de demãos por tipo de pedra

parâmetros	L*	L*	a*	a*	b*	b*
ESPECTROFOTOMETRIA	média	DP	média	DP	média	DP
GRUPO 2_{IST}						
MBC nat	88,3	0,8	-0,5	0,1	-3,3	0,2
MBC _{1% 2 demãos}	87,4	0,5	-0,7	0,2	-2,8	0,4
MTR nat	76,1	0,8	3,4	0,2	10,6	0,4
MTR _{1% 2 demãos}	77,6	0,7	3,0	0,1	8,4	0,5
GCM nat	64,1	4,2	-1,0	0,4	-2,0	1,0
GCM _{1% 2 demãos}	63,0	5,1	-0,8	0,4	-3,4	1,2
GPP nat	32,6	0,7	-1,0	0,2	-2,1	0,2
GPP _{1% 2 demãos}	36,8	1,4	-1,4	0,2	-5,2	0,5
GPSG nat	18,0	0,8	-0,7	0,2	-2,3	0,3
GPSG _{1% 1 demão}	25,2	0,7	-0,5	0,2	-6,3	0,2
GRUPO 2						
MBC nat	82,6	0,5	-0,7	0,0	-2,4	0,1
MBC _{1% 2 demãos}	84,4	0,6	-0,8	0,3	-2,0	0,8
MTR nat	78,3	1,1	3,0	0,2	10,6	1,2
MTR _{1% 2 demãos}	85,1	0,0	2,6	0,1	10,0	0,5
GCM nat	58,5	8,9	-0,8	0,2	-0,5	0,1
GCM _{1% 2 demãos}	60,4	7,9	-1,0	0,2	-1,6	0,7
GPP nat	38,8	2,8	-0,9	0,3	-2,4	0,4
GPP _{1% 2 demãos}	39,8	2,9	-1,1	0,1	-4,7	0,3
GPSG nat	29,6	0,6	-0,5	0,1	-1,6	0,3
GPSG _{1% 1 demão}	31,5	1,4	-0,5	0,2	-2,8	0,2

Fonte: Autora

Os valores obtidos, de modo geral, em todos os parâmetros de cor avaliados, mostraram um resultado similar em relação à aplicação anterior nas amostras e confirmou o protocolo definido para o compósito. Houve variação mais significativa no parâmetro b* para as pedras GPP e GPSG, superfícies escuras, justamente, nas quais a aplicação de compósito com titânia gera mais alteração desse parâmetro.

Na Tabela 15 são apresentados dados de colorimetria do GRUPO 2 e lote de amostras GRUPO 2_{IST}, com o cálculo do ΔE^* - entre a variação de parâmetros L*, a*, b* tanto de amostras naturais e tratadas, o que ajudou a ampliar o quadro de análise.

Tabela 15-Resultados de ΔE^* de lotes das amostras de pedras do GRUPO 2 e GRUPO 2_{IST} (a partir de ΔL^* Δa^* Δb^*) – considerado o mesmo % de titânia e número de demãos por tipo de pedra.

TIPOS DE PEDRAS	ΔE^* GRUPO 2				ΔE^* GRUPO 2 IST	
	2% titânia 2 demãos	2% titânia 1 demão	1% titânia 2 demãos	1% titânia 1 demão	1% titânia 2 demãos	1% titânia 1 demão
MBC	16,3	4,8	1,9		1,0	
MTR	12,5	3,6	5,3		2,7	
GCM	16,2	19,7	2,2	4,2	1,8	
GPP	19,2	12,4	2,5	2,0	5,2	
GPSG	18,5	8,5	4,5	2,2		8,3

Fonte: Autora

Os altos valores de ΔE^* para o GRUPO 2 na aplicação com a suspensão de 2% de TiO_2 e duas demãos, sugeriram a redução para uma demão. A partir daí, foram feitos os testes com o compósito com 1% de TiO_2 , com a variação de uma e duas demãos de aplicação, que demonstraram a possibilidade da redução do ΔE^* .

Para o lote de amostras definidas como GRUPO 2_{IST} verificou-se que a menor alteração colorimétrica encontrada foi na pedra branca, MBC_{IST}, com $\Delta E^* = 1,0$, classificação de pequena alteração visual e a olho nu, quase imperceptível.

As amostras MTR_{IST} e GCM_{IST} apresentam resultados médios, com valores respectivamente, de ΔE^* de 2,7 e 1,8. O parâmetro de luminosidade (L^*) se mantém muito homogêneo para ambos os tipos, há pequena variação no a^* , mas o b^* sugere que no caso do Travertino, a titânia reduz a intensidade do vermelho. A classificação do ΔE^* resulta em distinguível e considerou-se esteticamente, a olho nu, um bom resultado.

Para o GPP_{IST} o valor de $\Delta E^* = 5,2$ indica a alteração colorimétrica como facilmente distinguível, embora, a olho nu o resultado foi considerado satisfatório. Ao invés da aplicação de duas demãos, pode-se sugerir aplicar uma única demão do compósito com titânia, na hipótese de reduzir a diferença do parâmetro b^* .

As amostras tratadas do GRUPO 2_{IST} tiveram valores médios próximos de L^* , exceto para GPSG_{IST}, que também apresenta muita variação em relação à amostra natural. A diversidade mineralógica desta pedra pode justificar essa alteração de valores. O parâmetro b^* também impacta no resultado de ΔE^* . O resultado de ΔE^* bem acima da classificação 6 indica uma grande alteração colorimétrica, apesar da

aplicação de apenas uma demão.

Os valores mais heterogêneos de ΔE^* em aplicações do compósito mesmo com 1% de titânia, quer seja com uma ou duas demãos nas pedras pretas (GPP e GPSG), e as alterações mais altas para o parâmetro b^* destas pedras, da amostra natural para a amostra tratada, indica que há maior dificuldade de aplicação da titânia em pedras escuras.

A maior parte das pesquisas na Europa, com aplicação de titânia tratam das rochas calcárias, com destaque para mármore claros e Travertinos. Foram encontradas poucas referências bibliográficas, para testes em pedras com superfícies mais escuras, dentre as quais os estudos de ESTEVES (2014) e MARANHÃO (2009).

Na comparação dos valores de ΔE^* dos GRUPOS 1 e 2, verificou-se que houve menor alteração no GRUPO 2, em razão de pré-tratamentos comerciais, inclusive para realce de cor, do GRUPO 1, usado no início dos experimentos.

5.6. Ângulo de contato

As medidas de ângulos de contato, realizadas em diferentes condições experimentais estudadas, são apresentadas na Tabela 16. A partir destes resultados, é possível verificar que as amostras indicadas como naturais do GRUPO 1 (GPSG 1, GCM 1, MBCA e TR) apresentavam pré-tratamento: o elevado ângulo de contato, medido na condição inicial, além do acentuado brilho e após a aplicação do compósito, os resultados de colorimetria verificados, confirmaram a informação. 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 na Tabela 16 o aumento do ângulo de contato com a aplicação do compósito com 1% (p/v) TiO_2 , no caso das pedras MBC, MTR, GCM e GPP, em relação às amostras naturais. No caso da GPSG a diferença é muito pequena.

Tabela 16- Medidas de ângulos de contato de amostras de pedras do GRUPO 1, naturais e com compósito com 2% de titânia e sem titânia; e medidas de ângulo de contato de pedras do GRUPO 2, naturais e com compósito com 1% e 2% de titânia, com variação de demãos

Amostra	Ângulo de Contato (°)						
Tipo de pedra	GRUPO 1			GRUPO 2			
	Natural	2% titânia 4 demãos	s/ titânia	2% titânia 2 demãos	2% titânia 1 demão	1% titânia 2 demãos	1% titânia 1 demão
MBCA	64,1±1,2	27,4±15,6	-	-	-	-	-
TR	53,6±1,3	27,3±15,6	-	-	-	-	-
GCM	87,7±2,7	20,4±5,3	51,2±8,5	-	-	-	-
GPSG	100,3±0,2	47,5±16,5	51,7±6,9	-	-	-	-
MBC	47,6±6,2	-	-	31,5±1,6	35,5±6,2	66,6±8,8	-
MTR	14,1±3,0	-	-	9,6±3,5	27,2±6,1	40,8±6,0	-
GCM	22,4±0,2	-	-	31,2±2,0	45,4±1,6	46,4±10,9	45,3±1,7
GPSG	33,8±4,0	-	-	34,4±6,0	48,8±4,9	39,4±0,4	33,6±3,6
GPP	21,9±4,3	-	-	39,8±6,9	43,4±1,4	53,3±1,6	55,6±3,3

Fonte: Autora

A medida do ângulo de contato em meios porosos é influenciada por vários fatores, o que pode afetar a precisão das medições e gerar desvios padrão altos, porém permite obter uma estimativa aproximada do comportamento da pedra (FRANZONI et al. 2015).

De modo geral verificou-se que o aumento do teor de TiO_2 , de 1% para 2% (p/v) causa redução no ângulo de contato.

Quanto aos valores diferenciados de desvio padrão, podem ser resultantes da aplicação manual dos compósitos e da composição mineralógica plurimineral, no caso dos granitos. A porosidade irregular, natural da superfície das amostras, também pode contribuir para uma heterogeneidade dos valores de ângulo de contato, e em alguns casos, de desvio padrão de algumas medições.

As sequências de fotos dos ângulos de contato, da Figura 57 a 61, mostram para cada amostra submetida ao teste, 3 imagens relativas a 3 pontos de gotejamento da água e os ângulos estão em ordem decrescente de valor.

Essas figuras incluem as amostras tratadas do GRUPO 2_{IST}, com 1% de teor de titânia no compósito em função dos resultados de colorimetria, com melhor desempenho do ΔE^* , e resultados de ângulo de contato, considerando um ângulo médio maior, em relação por exemplo, às amostras que receberam 2% (p/v) TiO_2 .

Esse grupo apresenta assim, a condição definida para a continuidade dos testes,

inclusive em relação às demãos do compósito aplicado.

Além da análise de valores médios, é muito significativo verificar os ângulos, inclusive, considerar o maior ângulo obtido. Cada três imagens define o conjunto de uma série de tratamento e pode-se apontar importantes resultados, tais como um controle do ângulo de contato, como no caso do MBC (Figura 57): com o compósito com 2% de TiO_2 e aplicação de duas demãos, o ângulo máximo é de $33,1^\circ$ e na última série, com 1% de TiO_2 e mantendo-se a aplicação de duas demãos, o ângulo sobe para $70,9^\circ$ no MBC. Pelo ângulo médio, com 2% de titânia o ângulo é de 31° – superfície hidrofílica -, e com a redução de 1% de titânia no compósito, o ângulo passa para 65° - superfície intermediária -, de acordo com a Norma Técnica ASTM D 7334.

Figura 57 - Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de MBC (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 2 demãos (g, h, i) condição definida para continuidade dos testes

Fonte: Autora

O Mármore Travertino – MTR – (Figura 58) também apresentou resultado similar ao Mármore Branco Cintilante, MBC. Com variações de ângulos de 10° a 30° para o compósito com 2% de TiO_2 , quando aplicado o tratamento com 1% de TiO_2 no MTR, atinge-se um ângulo de 59° , indicando que, com a redução da concentração de titânia a superfície hidrofílica se torna uma superfície intermediária. O resultado de aumento do ângulo de contato a partir da variação do TiO_2 é positivo neste aspecto.

Para o MTR deve-se ressaltar que para o compósito com 2% de titânia, os ângulos baixos obtidos, de 10° a 20° , deixam a superfície molhante. A rugosidade de uma superfície magnifica as propriedades de molhamento do sólido, ou seja, se uma dada superfície lisa é hidrofílica, o líquido se espalhará mais rapidamente na superfície rugosa (CARDOSO, 2010).

Figura 58-Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de MTR (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 2 demãos (g, h, i) condição definida para a continuidade dos testes

Fonte: Autora

Nas Figuras 59, 60 e 61 são apresentadas as imagens dos ângulos de contato obtidas sobre as superfícies das pedras de cor cinza média, GCM, e as duas mais escuras, GPP e GPSG. Especialmente para estas duas últimas, a escolha do número de demãos só pode ser definida a partir do cálculo e análise do ΔE^* . No caso do Granito Cinza Mauá (Figura 59) os ângulos de contato resultaram relativamente próximos, na média de 40° , para a aplicação com 1% de titânia, no caso de uma demão ou duas demãos. Mas o ΔE^* de 1,8 a 2,2 – GRUPO 2_{IST} e GRUPO 2 -, com duas demãos, apresentou menor variação cromática.

Figura 59-Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de GCM (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 1 demão (g, h, i) e com 2 demãos (j, k, l), condição definida para continuidade dos testes

Fonte: Autora

Nas Figuras (Figuras 60 e 61) são apresentadas imagens de ângulos de contato obtidos sobre as superfícies das pedras mais escuras –, Granito Preto Piracaia e Granito Preto São Gabriel.

Para o GPP (Figura 60) a variação dos ângulos entre a aplicação do compósito com 2% ou 1% de TiO_2 é menos significativa, e para todas as situações demonstradas, mantém-se o comportamento intermediário de molhabilidade.

Figura 60-Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de GPP (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 1 demão (g, h, i) e 2 demãos (j, k, l) condição definida para a continuidade dos testes

Fonte: Autora

Na Figura 61 observa-se que para o GPSG, os ângulos de contato se mantêm dentro de variações similares para as diferentes séries e aplicações. Os maiores ângulos obtidos, por volta de 50° , resultaram da aplicação com 2% de titânia e uma demão de aplicação. Mas para essa condição com 2% de titânia e uma demão aplicada, o $\Delta E^* = 18,5$, ficou com valor muito alto, portanto, essa condição experimental não foi usada para as outras etapas de testes. Definiu-se a aplicação com 1% de titânia e 1 demão, com ΔE^* de 2,2 a 8,5.

Figura 61- Imagens de medidas de ângulo de contato das amostras de GPSG (GRUPO 2) em função do número de demãos e da concentração de titânia no compósito - 2 % de TiO_2 : com 2 demãos (a, b, c) e 1 demão (d, e, f) - 1 % de TiO_2 com 2 demãos (g, h) e 1 % de TiO_2 com 1 demão (i, j, k) condição definida para a continuidade dos testes

Fonte: Autora

Como citado em BRISSOLARI (2008), pode ocorrer o fenômeno de histerese e, nesse sentido, é importante saber um pouco sobre as características da superfície do material, tais como, homogeneidade da respectiva composição da amostra. No caso do GPSG houve grande alteração de parâmetros de colorimetria, tanto com o maior percentual de titânia, quanto com aumento de demãos de aplicação do compósito, justificando a variação de ângulo de contato.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados dos ângulos de contato para o lote de amostras, denominado GRUPO 2_{IST}. Aplicou-se sobre as respectivas amostras, o compósito definido para a sequência de testes, com 1% de TiO₂ e com as demãos definidas respectivamente para cada tipo de pedra, de acordo com o cruzamento de dados com os parâmetros de colorimetria e o ΔE^* e dados do MEV.

Tabela 17- Medidas dos ângulos de contato do GRUPO 2 IST

Amostra	Ângulo de Contato (°)	
Tipo de pedra	GRUPO 2 IST	
	1% titânia 2 demãos	1% titânia 1 demão
MBC	65,4±1,5	
MTR	43,4±0,3	
GCM	54,0±0,9	
GPSG		26,4±0,2
GPP	56,0±0,4	

Fonte: Autora

Nas Figuras de 62 a 66 são mostradas as imagens dos ângulos de contato do GRUPO 2_{IST} e cujas medidas por tipo de pedra, indicam aumento dos ângulos de contato, com a aplicação do compósito sílica-titânia.

Na Figura 62 é mostrado o aumento do valor de ângulos de contato, mas manteve-se a categoria parcialmente molhante ou intermediário.

Figura 62- GPP (GRUPO 2_{IST}) ângulos de contato (a, b, c)

Fonte: Autora

Na Figura 63 observa-se que o GCM_{IST} chega a atingir ângulo de contato de valor acima de 90° , categoria denominada não molhante ou hidrofóbico.

Figura 63-GCM (GRUPO 2_{IST}) ângulos de contato (a, b, c)

Fonte: Autora

Nas Figuras 64 e 65, MBC_{IST} e MTR_{IST} , respectivamente, a ordem de grandeza dos ângulos obtidos e o caráter intermediário de molhabilidade se manteve, comparativamente, a outras amostras do GRUPO 2.

Figura 64-MBC (GRUPO 2_{IST}) ângulos de contato (a, b, c)

Fonte: Autora

Figura 65-MTR (GRUPO 2_{IST}) ângulos de contato (a, b, c)

Fonte: Autora

Para o $GPSG_{IST}$ (Figura 66) o ângulo de contato foi menor e mais variável, inclusive com caráter molhante e mais hidrofílico. Essa pedra em outros tipos de testes, também mostrou resultados muito variáveis.

Figura 66- GPSG (GRUPO 2_{IST}) ângulos de contato (a, b, c)

Fonte: Autora

Nas Figuras 67 a 70 são apresentados resultados de ângulos de contato medidos após testes de absorção de água, de amostras do Mármore Branco Cintilante e de Granito Cinza Mauá do GRUPO 2_{IST}.

Observou-se aumento do ângulo de contato no caso do MBC_{IST}, com algumas medições de 72° a 85°, aproximadamente. No caso do GCM_{IST} não houve aumento.

Figura 67-GCM amostra T 11 do GRUPO 2_{IST} - ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Karsten e de Esponja)

Fonte: Autora

Figura 68-GCM amostra T 3 do GRUPO 2_{IST}- ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Capilaridade e de Esponja)

Fonte: Autora

Figura 69-MBC amostra T 14 do GRUPO 2^{IST} - ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Karsten e de Esponja)

Fonte: Autora

Figura 70-MBC amostra T 3 do GRUPO 2^{IST} - ângulos de contato (a, b, c), após testes de absorção de água (Métodos de Capilaridade e de Esponja)

Fonte: Autora

FRANZONI et al. (2015) observaram que em compósitos com base de TEOS, quatro semanas após o tratamento, o ângulo de contato de amostras de pedras fica maior e as superfícies podem se tornar hidrofóbicas. Até 7 meses, o processo se mantém e depois, o ângulo de contato é reduzido.

5.7. Absorção de água

Os estudos de absorção de água, pelo método da esponja, tubo de Karsten e ensaios de capilaridade, ajudam no entendimento da durabilidade de um material, que pode ser definida, como citada por GROSSI et. al (1998), como a capacidade de um material pétreo de resistir à ação dos agentes intempéricos (no caso, a ação da água), de acordo com fatores intrínsecos e extrínsecos.

Os resultados apresentados a seguir mostram os resultados de três tipos de ensaios: além das variáveis de instrumentação de cada teste, a relação com o tempo de exposição à absorção de água foi decisiva e pode indicar algumas propriedades do compósito aplicado.

5.7.1. Absorção de água por capilaridade

A organização e análise dos resultados, seguiu a Norma EN1925:1999, que indica o tempo do experimento em função do tipo de material poroso: de rápida absorção de água, com medições a partir do primeiro minuto, até o término de um dia (períodos de 1,3,5,10,15,30,60,480 e 1440 min); ou de lenta absorção, com medições que podem ser feitas a partir de 30 minutos, mas seguindo-se por três dias de ensaios (períodos de 30,60,180,480,1440,2880,4320 min). Também deve-se assegurar um mínimo de seis medidas por amostra.

Foram realizadas as medições de dados para determinar os coeficientes de absorção de água e as variações de massa da amostra (g) ao longo do tempo de 3 a 4 dias, para o conjunto de três amostras naturais e três amostras tratadas, de cada tipo de pedra.

Foi dada ênfase na verificação dos dados da primeira hora (60 min) de cada teste, seguindo-se as medições de 1, 5, 15, 30 e 60 min. Isso deve-se ao fato de que na primeira hora de teste, foram obtidos os mais altos percentuais de absorção de água, com as médias de valores entre 60% a 80%.

Na Figura 71 o gráfico mostra as curvas do instante de absorção rápida para a absorção lenta, em função da raiz quadrada do tempo (s), de acordo com a quantidade de água absorvida (Q_i) para amostra GPP_{IST} natural e tratada, considerando-se a média entre três amostras do mesmo tipo.

O GPP_{IST} até a primeira hora tem o comportamento das amostras natural e tratada é similar, quanto à quantidade de absorção de água. Após 60 min a curva de que indica maior absorção de água é da amostra tratada.

Figura 71-Gráfico de Q_i (kg/m^2), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de GPP_{IST} natural e tratada - mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta

Em função da absorção rápida ocorrer na primeira hora dos testes com todos os tipos de amostras, de modo geral, foram montados gráficos de colunas a partir do primeiro minuto de medição, até os 60 minutos iniciais. Na Figura 72, a exemplo, o GPP_{IST} apresenta maior absorção inicial com a pedra natural, sem tratamento, no primeiro minuto, depois há uma proximidade dos valores de absorção das amostras natural e tratada, até 30 minutos de ensaio, e ao término de 1 hora, a amostra tratada indica maior absorção de água, mas com pequena diferença no volume de água.

Figura 72-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o GPP_{IST} natural e tratado

A amostra tratada seguiu com maior absorção de água, numa proporção, de 18% e 28% maior que a amostra natural, ao término do teste de um dia e três dias de testes, respectivamente.

Figura 73-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o GPP_{IST} natural e tratado

Na Figura 74 o GCM_{IST} também tem comportamento similar ao GPP_{IST}, com as curvas quase sobrepostas, de absorção de água pela amostras natural e tratada, na primeira hora de teste. Após esse período, a amostra tratada apresenta maior absorção de água. Ao término de dois dias de testes as curvas voltam a se encontrar, indicando mesmo Qi (quantidade de água absorvida no tempo).

Figura 74-Gráfico de Qi (kg/m²), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de GCM_{IST} natural e tratada mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta

Com a Figura 75 pode-se observar com mais detalhes, que até a primeira hora de ensaio, a absorção de água pela amostra GCM_{IST} T é inferior à amostra natural.

Figura 75-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o GCM_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

Na continuidade dos teste, a amostra GCM_{IST} T teve 10% mais absorção de água, no término do primeiro dia de testes, que a amostra natural. Mas ao término de três dias de testes, a quantidade de água absorvida pelas duas amostras estava igual. E a amostra tratada apresentando decréscimo de absorção, ao contrário da natural.

Figura 76-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o GCM_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

Na Figura 77 o trecho da curva que indica maior velocidade de absorção de água é mais acentuada nos primeiros quinze minutos de testes e mantém-se até 60 minutos. A amostra natural teve maior absorção de água a partir de 5 minutos até 6 horas subsequentes de testes. Após 6 horas, as curvas voltam a se aproximar, ao término de um dia, a amostra tratada passa a absorver mais água que a pedra natural.

Figura 77-Gráfico de Q_i (kg/m^2), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de GPSG_{IST} natural e tratada - mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta

Fonte: Autora

No gráfico da Figura 78 no primeiro minuto a absorção da pedra tratada é maior que o GPSG_{IST} natural. A partir de 5 minutos a amostra natural absorveu mais água, e manteve-se esse comportamento até a primeira hora de teste, mas reduzindo-se a diferença do volume de água de 20% a 6%, aproximadamente, em relação à amostra tratada, para os dois intervalos de tempo.

Figura 78-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o GPSG_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

Ao término de um dia de teste, GPSG_{IST} tratada absorveu mais água, mas no terceiro dia a amostra natural apresentou maior absorção de água (Figura 79), quase 7%, e a pedra tratada já mostrava decréscimo de volume de água.

Figura 79-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o GPSG_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

Na Figura 80, para o MBC_{IST}, a maior velocidade de absorção se deu nos primeiros 15 minutos, até completar uma hora de teste. A partir daí, vemos a pedra tratada absorver mais água que a amostra natural, numa variação de aproximadamente, 10% a 18%.

Figura 80-Gráfico de Q_i (kg/m^2), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de MBC_{IST} natural e tratada mostra a curva do instante de absorção rápida para absorção lenta

Fonte: Autora

O gráfico da Figura 81 mostra que no primeiro minuto a pedra natural absorve mais água, até 3 minutos. Mas a partir de 10 minutos houve praticamente uma equivalência em volume absorvido de água, até completar uma hora de teste.

Figura 81-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o MBC_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

Após a primeira hora e ao término de um dia de teste, a amostra tratada passou a absorver mais água, 12% aproximadamente, em relação à pedra natural. Essa proporção se manteve até o terceiro dia de teste.

Figura 82-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o MBC_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

A Figura 83 mostra o período de maior velocidade de absorção de água na primeira hora de teste, mas até 10 minutos a quantidade de água absorvida pela MTR_{IST} natural e tratada foram iguais. A partir daí, a maior absorção de água foi pela superfície tratada.

Figura 83-Gráfico de Qi (kg/m²), quantidade de água absorvida no tempo (s) para as amostras de MTR_{IST} natural e tratada - mostra a curva do instante de absorção rápida para a absorção lenta

Fonte: Autora

Também para o MTR_{IST} (Figura 84) no primeiro minuto a amostra natural absorveu mais água. Vê-se a equivalência em volume de água até os 10 minutos iniciais de teste e após, maior absorção pela amostra tratada.

Figura 84-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 60 minutos de testes de capilaridade para o MTR_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

Ao término de um dia de teste o acréscimo em volume de água para a amostra tratada em relação à natural, é de aproximadamente, 19% e essa equivalência se manteve em 17% e 14% no segundo e terceiro dias.

Figura 85-Quantidade de água absorvida no tempo de 1 a 3 dias de testes de capilaridade para o MTR_{IST} natural e tratado

Fonte: Autora

Na Tabela 18 são apresentados os coeficientes de capilaridade para as amostras naturais e tratadas de cada tipo de pedra, entre os tempos de 5 e 60 minutos de absorção de água. O desvio padrão foi obtido em relação às três amostras de cada pedra. Os maiores coeficientes de absorção foram obtidos para o MTR_{IST} e o GPP_{IST}. E os mais baixos coeficientes de capilaridade, foram para o MBC_{IST}.

Tabela 18- Coeficiente de capilaridade ($\text{kg/m}^2.\text{min}^{0,5}$) para cada tipo de pedra, natural e tratada e o respectivo desvio padrão, GRUPO 2_{IST}

amostras	Coeficiente de capilaridade ($\text{kg/m}^2.\text{min}^{0,5}$)	Desvio padrão ($\text{kg/m}^2.\text{min}^{0,5}$)
GPP N	0,109	0,038
GPP T	0,113	0,005
GCM N	0,098	0,002
GCM T	0,090	0,011
GPSG N	0,069	0,013
GPSG T	0,066	0,020
MBC N	0,059	0,003
MBC T	0,061	0,006
MTR N	0,233	0,048
MTR T	0,287	0,047

Fonte: Autora

Na Tabela 19 são destacadas as medições de 1 a 60 min, com os respectivos percentuais de absorção de água, a partir de variação de acréscimo de massa (g). Até a hora de ensaio, houve um aumento médio da massa da respectiva amostra, em até 60%. No caso dos granitos (pedras silicáticas) atingindo níveis de 80% ou até mais de 90%. Os dados apresentados incluem até dois dias de ensaios.

Tabela 19-Verificação do % médio de absorção de água por capilaridade, a partir da variação de massa ao longo do tempo, para cada tipo de pedra (natural e tratada) por tempo do ensaio do GRUPO 2_{IST}

tempo (min)	raiz quadrada tempo (s)	média % de absorção de água										
	tipo pedra	GPP N	GPP T	GCM N	GCM T	GPSG N	GPSG T	MBC N	MBC T	MTR N	MTR T	
1	7,75	52,3%	34,0%	36,0%	33,0%	43,5%	68,0%	21,0%	23,0%	46,5%	32,0%	
15	30,00	81,0%	59,0%	64,6%	61,0%	67,0%	75,6%	62,5%	49,6%	62,5%	60,0%	
30	42,43	92,4%	66,5%	77,0%	98,0%	79,5%	84,0%	68,4%	50,0%	65,7%	69,5%	
60	60,00	91,4%	84,3%	81,4%	91,4%	81,2%	82,0%	74,3%	62,0%	72,2%	78,0%	
180	103,92	92,4%										
240	120,00	91,0%				98,0%	91,0%					
1446	295,00	87,0%										
1465	296,48											98,0%
2705	402,86	97,4%										
2850	413,15	93,0%										

Fonte: Autora

De modo geral, os mármore (pedras carbonáticas) apresentam períodos mais longos de absorção significativa, de um a dois dias do início dos testes. As pedras silicáticas atingiram um alto percentual de absorção de água, em período de tempo menor.

No gráfico da Figura 86 são mostrados os dados de todas as pedras, com o respectivo percentual de absorção de água pela raiz quadrada do tempo.

Figura 86-Gráfico de colunas para comparação do percentual médio de aumento de massa (g) entre todas as pedras, naturais e tratadas do GRUPO 2^{IST} (GPP; GCM; GPSG; MBC; MTR) em função da raiz quadrada do tempo (s)

Fonte: Autora

5.7.2. Método da esponja de contato

Os resultados deste método são apresentados na Tabela 24, de acordo com o tipo de pedra, tratada e natural GRUPO 2_{IST}.

Tabela 20-Resultados do Método da Esponja por tipo de pedra, tratada e natural – Cálculo do $W_a(g/m^2 s)$

MÉTODO DA ESPONJA	W_a médio (g/m ² s)	desvio padrão (DP) médio	DP médio/ W_a médio
MBC T	0,26	0,07	26,83
MBC N	0,38	0,24	63,85
MTR T	1,57	0,66	42,11
MTR N	1,08	1,44	133,08
GCM T	0,21	0,04	20,46
GCM N	0,24	0,11	46,11
GPP T	0,19	0,06	30,73
GPP N	0,61	0,88	144,75
GPSG T	0,17	0,04	22,45
GPSG N	0,43	0,63	145,04

Fonte: Autora

Os resultados deste método, obtidos são considerados muito adequados à análise de qualidade da superfície à absorção de água, por tratar-se de um teste rápido (ensaio de 90 s). Para todas as pedras, à exceção do MTR_{IST}, as absorções das superfícies tratadas foram menores do que as superfícies não tratadas – naturais.

Isso comprova uma resistência inicial da superfície com o compósito, considerada a absorção em tempo=90 s. Houve reduções da absorção da superfície tratada em relação à natural com percentuais significativos para: GCM_{IST} = 12%; MCB_{IST} = 31%; GPSG_{IST} = 61%; GPP_{IST} = 68%. Assim, as informações apontam para uma avaliação inicial possível e rápida, em função do método de ensaio, para verificação da cobertura do compósito aplicada sobre a pedra.

5.7.3. Permeabilidade à água sob baixa pressão com tubos de Karsten

Os valores de absorção de água por este método de ensaio, são apresentados por meio dos coeficientes médios de absorção de água ($kg/m^2\sqrt{min}$), obtidos a partir das medições com três amostras de GPP_{IST}, GCM_{IST}, GPSG_{IST} e MBC_{IST}, naturais e tratadas, na Tabela 21. Nesta tabela apresenta-se os coeficientes de absorção da água, para estas pedras, aos 60 e 120 minutos do início do teste.

Em função da rápida absorção devido à presença de cavidades, fissuras na superfície e denominada estrutura vacuolar, o Travertino (MTR_{IST}), natural ou com tratamento de superfície, não foi incluído na série de resultados apresentados a seguir. Foram montados ensaios com os tubos de Karsten mas em até 7 minutos, em várias amostras a água escoou totalmente. E alguns resultados parciais obtidos, chegaram em variações grandes dos coeficientes médios de absorção, entre 0,181 a 2,785 ($kg/m^2\sqrt{min}$).

Com 60 minutos de testes, a absorção de água ocorre apenas nas pedras naturais do tipo GCM_{IST}, GPP_{IST} e MBC_{IST}, com maior absorção de água no caso dos granitos. No caso do GPSG_{IST} natural, de acordo com a medição, não ocorreu absorção de água. Para este mesmo tempo, as superfícies tratadas das quatro pedras, não indicaram haver absorção de água.

Para o MBC a presença da dolomita, pode explicar a baixa absorção de água, mesmo tratando-se de uma pedra carbonática.

Com 120 minutos de testes, o GPSG_{IST} natural ficou ainda, sem absorver água, bem como as superfícies tratadas das pedras GPP_{IST}, CGM_{IST} e GPSG_{IST}. O mármore MBC_{IST} tratado teve absorção de água, igualando-se ao coeficiente da superfície do MBC_{IST} natural.

Tabela 21 - Coeficientes médios de absorção de água para as pedras naturais e tratadas com 60 min e 120 min de teste do GRUPO 2_{IST}

tempo	coeficiente médio de absorção de água							
(min)	(g/m ² s)							
pedras	GPP T	GPP N	GCM T	GCM N	GPSG T	GPSG N	MBC T	MBC N
60	0,000	0,008	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,004
120	0,000	0,008	0,000	0,008	0,000	0,000	0,005	0,005

Fonte: Autora

O gráfico de barras da Figura 87 ilustra o coeficiente de absorção de água inicial do MBC_{IST} N, medido com 60 minutos e após, com 120 minutos de teste, o valor similar do coeficiente de absorção para MBC_{IST} N e o MBC_{IST} T. Os coeficientes de absorção de água para os dois granitos naturais, GCM_{IST} e GPP_{IST}, são iguais, nos dois períodos de tempo. Outras pedras não tiveram absorção neste tempo.

Figura 87-Gráfico com os coeficientes médios de absorção de água (g/m² s) para as pedras MBC N, MBC T, GCM N e GPP N, com 60 e 120 minutos de teste, GRUPO 2_{IST}

Fonte: Autora

Os testes foram mantidos até um período de 25 horas, aproximadamente, e de acordo com os intervalos de medições, foram montados os gráficos de coeficientes médios de absorção de água (Figuras 88 a 91).

Na Figura 88 o GPP_{IST} apresenta coeficiente médio de absorção de água maior em 55% para a pedra natural, em relação à pedra tratada, ao final de 25 horas. A pedra tratada só apresentou uma medida de coeficiente médio de absorção de água a partir de 21 horas de teste.

Figura 88- Coeficiente médio de absorção de água ($\text{g/m}^2 \text{ s}$) para o GPP_{IST} N e o GPP_{IST} T de acordo com o tempo de teste (por minuto)

Fonte: Autora

Na Figura 89 o GCM_{IST} T tem absorção de água só a partir de 12 horas de testes. O GCM_{IST} N mostra o dobro de coeficiente de absorção de água, em relação à superfície tratada com 1000 minutos (mais de 16 horas).

Figura 89 - Coeficiente médio de absorção de água ($\text{g/m}^2 \text{ s}$) para o GCM_{IST} N e o GCM_{IST} T de acordo com o tempo de teste (por minuto)

Fonte: Autora

Na Figura 90 observa-se que no caso do GPSG_{IST} a superfície tratada tem maior coeficiente de absorção de água, após 24 horas, três vezes maior que para a pedra natural. Mas, ainda assim, considere-se a demora para iniciar a absorção de água, mesmo para a superfície tratada, após 16 horas de ensaios. O GPSG_{IST} natural só começou a absorver a água com mais de 23 horas de teste.

Figura 90- Coeficiente médio de absorção de água ($\text{g/m}^2 \text{ s}$) para o GPSG_{IST} N e o GPSG_{IST} T de acordo com o tempo de teste (por minuto)

Fonte: Autora

No caso do MBC_{IST} T (Figura 91) a absorção inicia-se com 120 minutos de teste. Mas no período de até 16 horas as superfícies tratadas absorvem mais água do que as superfícies naturais. Com um dia de ensaios o MBC_{IST} T mostrou menor desempenho do que as respectivas pedras sem tratamento do compósito. Do período de 16 a 25 horas, a média de coeficiente de absorção da pedra natural é de 0,083 ($\text{kg/m}^2\sqrt{\text{min}}$) e a natural de 0,042 ($\text{kg/m}^2\sqrt{\text{min}}$), com desvios padrão de 0,008 e 0,009, respectivamente.

Figura 91- Coeficiente médio de absorção de água ($\text{g/m}^2 \text{ s}$) para o MBC_{IST} N e o MBC_{IST} T de acordo com o tempo de teste (por minuto)

Fonte: Autora

Nas Figuras 92 a 95 os resultados obtidos nos testes com os tubos de Karsten, foram inseridos nos gráficos de acordo com a absorção média de água por cm^3 . As colunas têm reciprocidade com as colunas de coeficiente médio de absorção de

água. As Figuras 92 e 93 evidenciam, no caso de GPP_{IST} e GCM_{IST} , a maior absorção de água pelas pedras naturais, com exceção do tempo de 1500 min (25 horas de teste) para a pedra GCM.

Figura 92 - Absorção média de água (cm^3) ao longo do tempo (min) no GPP_{IST} N e no GPP_{IST} T

Fonte: autora

Figura 93- Absorção média de água (cm^3) ao longo do tempo (min) no GCM_{IST} N e no GCM_{IST} T

Fonte: Autora

No caso da pedra $GPSG_{IST}$ a absorção de água demora para se iniciar, mas a partir das 16 horas dos testes, as pedras tratadas apresentaram maior volume (cm^3) de absorção de água (Figura 94).

Figura 94- Absorção média de água (cm^3) ao longo do tempo (min) no GPSG_{IST} N e no GPSG_{IST} T

Fonte: autora

Na Figura 95 o MBC_{IST}, que iniciou com maior absorção de água pelas superfícies naturais, também apresentou o mesmo comportamento após 16 horas dos testes, a partir daí, com maior absorção de água (cm^3) pelas superfícies tratadas.

Figura 95- Absorção média de água (cm^3) ao longo do tempo (min) no MBC_{IST} N e no MBC_{IST} T

Fonte: autora

5.7.4. Avaliação dos testes de absorção de água

Para a análise dos dados buscou-se detalhar os valores de absorção de água nas superfícies pétreas, em até uma hora de ensaio dos testes de capilaridade. Este tempo foi considerado de representatividade para indicar as propriedades de molhabilidade.

Os resultados para as pedras tratadas do tipo GPP_{IST} e MBC_{IST} indicaram menor absorção de água, comparativamente às pedras naturais em até um dia de testes. Os outros dois granitos, GCM_{IST} e $GSPG_{IST}$, também tiveram menor acréscimo de massa (volume de água absorvido) para as pedras tratadas. Ou seja, houve maior absorção de água pelas pedras sem tratamento, no período de análise de até 4 horas. Isso mostra um melhor desempenho das superfícies tratadas destes granitos e do mármore branco.

Sobre o tempo de absorção de água por capilaridade, as pedras carbonáticas apresentam um tempo mais longo de absorção de água e um volume maior (cm^3) dessa absorção. As pedras silicáticas por sua vez, de modo geral, nos testes de capilaridade, tiveram um volume de absorção de água mais significativo, no período de 30 a 60 minutos de início do respectivo ensaio, o que justifica o cálculo do coeficiente de absorção de água por capilaridade ter sido adotado entre 5 e 60 minutos do início dos ensaios.

Para um maior tempo de exposição das amostras ao meio aquoso, a partir de um dia do ensaio de capilaridade, mesmo no caso dos granitos, verificou-se que as superfícies tratadas podem apresentar alteração desta propriedade, com aumento de absorção de água em relação às pedras sem tratamento.

Nos testes de absorção de água com tubos de Karsten as pedras tratadas de GPP_{IST} , GCM_{IST} e o $GPSG_{IST}$ não tiveram absorção de água no período de até 120 minutos, período significativo para a indicação do coeficiente médio de absorção de água e avaliação da propriedade de molhabilidade. O MBC_{IST} tratado tem boa resistência à absorção de água na primeira hora do teste de Karsten.

O Travertino (MTR_{IST}) não foi adequado para o suporte dos tubos e as fissuras não permitiram avaliar adequadamente a aplicação do compósito na superfície da

pedra. Seu padrão natural de fissuramento na superfície não restringe a entrada de água na amostra, com aplicação do compósito na superfície. Também nos resultados dos outros testes de absorção, vê-se um comportamento de maior molhabilidade desta pedra.

Os resultados de absorção de água obtidos com o método da esponja foram considerados adequados à análise de qualidade da superfície: para todas as pedras, à exceção do MTR_{IST} , as absorções das superfícies tratadas foram menores do que as das superfícies naturais, sem tratamento, no caso do GPP_{IST} , GCM_{IST} , $GPSG_{IST}$ e MBC_{IST} , o que é um bom resultado quanto à propriedade de molhabilidade.

O método da esponja, com contagem de até 90 s, aponta dados adequados à análise de qualidade da superfície à absorção de água e, de acordo com o propósito da pesquisa, de estudo de placas de pedras ornamentais.

O resultado geral dos testes de absorção de água mostrou que para as quatro pedras tratadas (GPP_{IST} , GCM_{IST} , $GPSG_{IST}$ e MBC_{IST}) houve menor absorção de água do que as respectivas pedras naturais, sobretudo nas primeiras horas de ensaios.

Os ensaios de absorção de água com maior tempo de exposição das amostras indicaram que as pedras tratadas podem ter alteração desta propriedade, com aumento da molhabilidade das superfícies com compósito, após um dia de testes.

A alteração desta propriedade, segundo FRANZONI et al. (2015) pode ser devida à conclusão da reação de hidrólise de TEOS, que é parte de um processo de consolidação que ocorre nesse caso, após contato prolongado com a água. Para esta verificação fizeram testes de sucção capilar por 4 semanas, em condições de laboratório e de acordo com a Norma Europeia EN 15801.

FRANZONI et al. (2015) também citam que há um período de cura natural de até 7 meses após aplicação do compósito, em média, em temperatura ambiente, no qual pode ocorrer o aumento do ângulo de contato.

O MTR_{IST} em todos os testes de absorção de água teve um comportamento apenas hidrofílico. Mesmo no teste de capilaridade só no período inicial de 10 minutos de

ensaio que a pedra tratada teve menor ou igual absorção de água em relação à pedra natural.

ZARRAGA et al. (2010) verificaram que o TEOS pode apresentar falta de ligação interfacial mineral quando usado em pedras com um número relativamente elevado de calcita, como o Travertino. Assim, esta pode ser uma explicação juntamente com a rede de poros desta pedra - poros grandes, muitos abertos e com fácil conexão.

5.7.5. Análise da absorção de água com relação à composição mineralógica e ao ângulo de contato

A análise de alguns testes, com base na composição mineralógica de cada tipo de pedra, permite relacionar alguns dados e resultados.

Segundo FERREIRA (2005) "a interação química (ou física) dos líquidos com as paredes dos poros é uma das causas principais das forças capilares e da formação de tensões". As interações dependem de fatores como o tamanho dos poros, sendo que os poros menores interagem mais eficazmente do que os poros maiores, até em função da tensão superficial e interconexões que são também importantes para a capacidade de absorção de água do material.

De modo geral as superfícies carbonáticas tem uma rede mais interconectada de poros, e no caso do Mármore Branco Cintilante (MBC), com poros menores e uma estrutura interna mais homogênea, o que resulta em tempo mais prolongado de absorção de água pelo material e também, define um maior volume de água absorvida.

Para o aspecto de capilarização, a rede porosa é determinante para o mecanismo de absorção. Para entender o comportamento intermediário à hidrofóbico do Mármore Branco Cintilante (MBC) de sua superfície natural e tratada, a composição mineralógica com dolomita, tem relevância, pois aumenta sua resistência à penetração da água.

No caso do Mármore Travertino, as fissuras naturais do material e a composição

dominante de calcita, influenciam diretamente os resultados de absorção de água. Conforme citado por CARDOSO (2010) é esperado que o líquido preencha as ranhuras da superfície rugosa, formando um contato molhado.

O GPP_{IST} teve melhor resultado entre os granitos, comparando o teor de absorção de água da superfície tratada em relação à superfície natural, apesar de ter um percentual mais alto estimado de absorção de água que o GPSG_{IST}. Sua composição de minerais provável possibilita um substrato favorável para um comportamento intermediário de molhabilidade.

O GCM_{IST} teve um resultado de modo geral, muito favorável com tratamento, com baixa absorção de água. Alguma variação em relação à curva de absorção ou leitura do ângulo de contato apresentada, pode ser resultante da presença mineral de quartzo na pedra - constituído por óxido de silício -, e cujo mineral tem propriedade hidrofílica.

O GPSG_{IST} possuiu uma capacidade de absorção de água baixa (prevista em 0,05%) e como citado, o volume absorvido foi baixo realmente, ao longo do processo. Por outro aspecto, a composição mineralógica diversificada, gerou em alguns testes, como de ângulo de contato e mesmo colorimetria, desvios padrões altos.

BRISSOLARI (2008) cita a influência da heterogeneidade química da superfície do material e estudos da relação do ângulo de contato aparente com a composição química da superfície.

As verificações do ângulo de contato são de importância para o acompanhamento e verificação dos procedimentos de preparo e aplicação do compósito. Ainda que valores de desvios padrão sejam altos, pois a medida do ângulo de contato em meios porosos é influenciada por vários fatores, os dados permitem obter uma estimativa aproximada do comportamento da pedra (FRANZONI et al., 2015).

As medições de ângulos de contato tiveram importância para o presente estudo e confirmaram que as amostras tratadas com compósito com TEOS (à exceção do Mármore Travertino), exibem uma absorção negligenciável de água em até 24 h de contato com a água. No entanto, após contacto prolongado com água, a partir de dois dias, há aumento da molhabilidade. Esse resultado confirma experimentos de

FRANZONI et al. (2015).

De modo geral, as medições de ângulo de contato nas superfícies tratadas das diferentes pedras apontaram para um caráter intermedirário, parcialmente molhado, e ângulos de 40° a 70° e de acordo com a classificação da Norma ASTM D 7334. Outras forças atuam sobre uma gota, tal como a gravidade, tendendo a achatar as esferas, reduzindo daí os ângulos de contato resultantes (BRISOLARI, 2008).

Na linha do que foi apontado por MARANHÃO (2009) na aplicação do compósito em camadas, de forma sequencial, onde sugere um controle da hidrofobicidade em relação à ação das propriedades fotocatalíticas da titânia, foi ressaltado, como adequado, o caráter intermediário do ângulo de contato.

Os resultados melhores para as pedras tratadas em relação às similares naturais, apontaram um resultado positivo, ainda que os ângulos não tenham sido igual ou acima de 90° (propriedade hidrofóbica), para as primeiras horas de testes de absorção por capilaridade e com tubos de Karsten.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

As amostras com acabamento levigado mostraram-se adequadas à simulação das condições de polimento de pedras ornamentais em edificações de interesse histórico para a comparação da condição natural com a de pós-tratamento com o compósito de titânia-sílica.

Sob o ponto de vista estético, verificou-se que a aplicação do compósito com 1% (p/v) de titânia não comprometeu a aparência das pedras, tendo sido observadas menores variações dos parâmetros colorimétricos a^* (representa as cores verde/vermelho), b^* (representa as cores azul/amarelo) e L^* (luminosidade, representa o branco/preto), comparativamente, ao compósito com 2% (p/v) de titânia. As pedras tratadas com 1% (p/v) de TiO_2 apresentaram condições adequadas de luminosidade, não houve comprometimento na alteração da aparência e mesmo esbranquiçamentos, em função da titânia. Também não se observou variações significativas quanto ao brilho. Esses parâmetros são fundamentais quando se trata de avaliar um material para aplicação em patrimônio edificado e neste caso, também pelo estudo do compósito em pedras ornamentais, de cor média a escura, como os granitos escolhidos.

A aplicação de duas demãos do compósito sílica-titânia permitiu maior homogeneidade de deposição na pedra. No caso da superfície escura do Granito Preto São Gabriel (GPSG) a redução de demãos foi considerada em função da alteração estética, analisada com os dados de espectrofotometria. Para o Granito Preto Piracaia (GPP) foi possível aplicar duas demãos, como para as outras pedras mais claras.

Foram avaliados os resultados de ângulo de contato: as superfícies das pedras tratadas tiveram aumento dos ângulos de contato e de modo geral, foi atribuído um nível intermediário de molhabilidade (entre hidrofílico e hidrofóbico). Ainda que a titânia tenha um caráter hidrofílico, foi possível um controle do teor de TiO_2 no compósito, o que possibilitou atingir ou melhorar o comportamento de molhabilidade. Muitas superfícies ficaram com a classificação de superfície parcialmente molhada. O comportamento intermediário é favorável à preservação do patrimônio histórico, pois permite alguma permeabilidade de seu substrato,

evitando a estanqueidade dos poros que pode gerar tensões mecânicas na pedra.

Variações no comportamento de absorção de água de algumas pedras podem ser atribuídas à composição mineralógica das mesmas. As pedras silicáticas (granitos, monzogranitos e noritos) têm menor tendência à absorção da água, devido à sua composição química e menor porosidade.

De modo geral, a partir da avaliação dos dados dos três métodos de avaliação de absorção de água aplicados nesta pesquisa (ensaios por capilaridade, método da esponja de contato e sob baixa pressão com tubos de Karsten) o melhor desempenho na molhabilidade, com menor volume de absorção de água, ocorre com os granitos, nesta ordem: Granito Preto Piracaia (GPP), o Granito Cinza Mauá (GCM) o Granito Preto São Gabriel (GPSG). Por sua vez, nas pedras carbonáticas (mármore) a absorção de água ocorre por um período mais longo e em maior volume. O Mármore Branco Cintilante (MBC) pela categoria, rocha carbonática, apresentou um bom resultado de absorção de água. O Mármore Travertino (MTR) teve um comportamento hidrofílico em todos os testes. Para estas quatro pedras tratadas observou-se menor absorção de água do que para as pedras naturais, sobretudo nas primeiras duas horas de ensaios, período este considerado o mais significativo para a verificação dos resultados e o mais adotado em testes de absorção de água.

Em tempos superiores de ensaios de absorção de água por capilaridade e de baixa pressão com tubos de Karsten esta tendência muda: após um dia de testes as superfícies tratadas absorvem mais água que as superfícies naturais. Um dos indicativos pode ser o uso do TEOS, em função das reações que ocorrem em meio aquoso, com este reagente, uma vez que o precursor de sílica (TEOS) promove ligações químicas com fase mineral. Verifica-se assim, com tempos mais longos de exposição à água, que as superfícies se tornam hidrofílicas. O aumento de absorção de água também é função do método selecionado, devido ao posicionamento da amostra, pressão da água durante o tempo do ensaio.

Quanto à viscosidade do compósito, um aspecto de importância também, no uso de preservação do patrimônio histórico, mesmo com o processo de consolidação do TEOS, há pontos positivos no uso deste material: além da fácil penetração no substrato, evita efeito de entupimento dos poros e facilita a aplicação, com baixa

viscosidade.

A presença do surfactante no compósito usado na presente pesquisa tem também um papel importante para a formação do gel e sua respectiva estruturação mesoporosa e também atua no controle da viscosidade do compósito, devido à incorporação de partículas de titânia.

O resultado final com baixa viscosidade, permite a aplicação manual com pincel, com baixo custo, e facilita a delimitação da área de aplicação, quando se trata de edificação de caráter histórico. Como exemplo, na aplicação do material em detalhes de uma construção como a Catedral Metropolitana de São Paulo e em diferentes suportes das pedras e tipos de peças executadas.

Para finalizar este capítulo, ressalta-se que a homogeneidade do compósito e sua melhor aderência são de importância quando se propõe proteção para edificação histórica. Entretanto, sob ponto de vista da ciência da conservação, vários fatores devem ser analisados para definição das condições de aplicação em patrimônio histórico. No caso da presente pesquisa, o aspecto estético em pedras de várias tonalidades (cor clara, média e escura), o comportamento de molhabilidade do período de até 2 horas de testes, o caráter parcialmente hidrofóbico e a homogeneidade da cobertura do compósito permitem concluir que a utilização de compósito titânia-sílica é promissora para a manutenção de edificações de valor histórico e confirmam alguns dados anteriormente obtidos, nessa linha de pesquisa, em outros países.

Na presente pesquisa não foram realizados ensaios para avaliar a atividade fotocatalítica. Sugere-se na sequência e para desenvolvimento futuro, avaliar a propriedade autolimpante do compósito usado neste trabalho.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, D. A. C. **Deposição e caracterização de filmes ultrafinos de óxido de titânio depositados por Sputtering RF**. 2012. 93 p. Dissertação (Mestrado) Sorocaba, Universidade Federal de São Carlos.

ANTONIASSI, JULIANA LIVI. **A Difração de Raios X com o método de Rietveld aplicada a Bauxitas de Porto Trombetas**. 2010. 111 p. Tese (Doutorado) São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Rochas para revestimento Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água**. Rio de Janeiro: ABNT, 2015. (ABNT NBR 15845-2)

ASTM INTERNACIONAL. **Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement**. ASTM D7334 - 08(2013).

ASTM INTERNACIONAL. **Standard Test Method for Specular Gloss**. ASTM D 523-94. Revision and edition, 2014.

ASTM INTERNACIONAL. **Standard Test Methods for Absorption and Bulk Specific Gravity of Dimension Stone**. ASTM C97 / C97M – 18, 2018.

AUGUSTO, W. C. B.; DEL LAMA, E. A. Roteiro geoturístico no centro da cidade de São Paulo. **Terrae Didática**, v.7. n. 1, 29-40, 2011.

BARSBAY, MURAT; GÜVEN, OLGUN; KODAMA, YASKO. Amine functionalization of cellulose surface grafted with glycidyl methacrylate by γ -initiated-RAFT polymerization. **Journal Elsevier**. Barsbayetal./ RadiationPhysicsandChemistry nº 124 p.140–144, 2016.

BERGAMONTI, LAURA; ALFIERIA, ILARIA; ANDREA; LORENZIA, ANDREA; ANGELO, MONTENERO, ANGELO; PREDIERIA, GIOVANNI; BARONE, GERMANA; MAZZOLENI, PAOLO; PASQUALE, STEFANIA; LOTTICI, PIER PAOLO. Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO₂ with application as photoactive coating on stones. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 23, p. 13264–13277, 2014.

BRISOLARI, ANDRÉ. **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade**. 2008, 98 p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

CAMARGO, JEFFERSON. **Influência das propriedades petrográficas na qualidade do polimento de rochas ornamentais**. 2013, 201 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro - São Paulo, UNESP.

CAVICCHIOLI, A. **Principais tecnologias para caracterização e alerta precoce da agressividade ambiental e caracterização biológica aplicada em conservação de bens culturais**. In: Seminário: Ciência da Conservação e o uso de ferramentas de caracterização química, física e biológica de bens culturais. FAUUSP, 2016.

CARDOSO, MARCOS ROBERTO. **Microestruturação de superfícies poliméricas a laser: fabricação de superfícies superhidrofóbicas**. 2010, 111 p. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

CARVALHO, DAMARES LUIZA SILVEIRA DE. **Determinação de parâmetros do polimento, em três tipos de rocha graníticas**. 2010. 130 p. Tese (Mestrado) – Depto. de Geotecnia / Universidade de São Carlos – São Paulo.

CHIODI FILHO, CID; RODRIGUES, ELENO DE PAULA. **Guia de aplicação de rochas em revestimentos** – Projeto Bula. ABIROCHAS, 2009.

https://www.abirochas.com.br/wp-content/themes/abirochas-theme/assets/files/Livro_Guia_de_Aplicacao_de_Rochas_14_04_2019.pdf.

CHIODI FILHO, CID. *Tipologia das Rochas Ornamentais*. ABIROCHAS, agosto/2018.

http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/06/SobreRochas/Tipologia_das_Rochas_Ornamentais.pdf.

CLEMENTE, CELSO A. Apostila de Curso de especialização em Gerenciamento Ambiental, matéria de Geologia. 2004. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz De Queiroz" Departamento de Solos e Nutrição de Plantas.

COSENTINO, I. C.; MATOS, J. R. Síntese e caracterização microestrutural de sílica mesoporosa ordenada incorporada com óxido de magnésio (sba-15/mgo). In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, PR, 2012, Anais p.567.

DANA, J.D.; **Manual de Mineralogia**. 1956, 642 p. LTC-Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro. Editora SA.

DEL LAMA E.A., BACCI D.C., MARTINS, L., GARCIA M.G.M., DEHIRA L.K. Urban Geotourism and the Old Centre of São Paulo City, Brazil. **Geoheritage** 7:147–164, 2015.

DEL LAMA, E. A.; DEHIRA, L. K.; REYS, A. C. Visão geológica dos monumentos da cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v.39 (3), p. 409-420, 2009.

ESTEVES, CARLOS DANIEL CANHÃO. **O comportamento de hidrófugos de superfície em revestimentos exteriores**. 2014. 114 p. Dissertação (Mestrado). Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal.

EUROPEAN STANDARD. **Methods of test for mortar for masonry Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar**. BS EN 1015-18:2002.

EUROPEAN STANDARD. **Natural stone test methods - determination of water absorption coefficient by capillarity**. EN 125: 1999.

FIORETTI, GIOVANA BERNINI. **Influência do tipo de rocha no manchamento frente à umidade de revestimentos pétreos**. 2007. 93 p. Trabalho de Graduação Final. Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FOJO, ALEXANDRA CRISTINA DE OLIVEIRA TAVARES. **Estudo de aplicação de consolidantes e hidrófugos em pedras graníticas da Igreja Matriz de Caminha**. 2006. 446 p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

FONSECA, ANA JOSINA MOREIRA DUARTE. **Avaliação da eficácia de tratamentos convencionais e aplicações alternativas para prevenir a biodeterioração em património cultural**. 2009. 61 p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Portugal.

FRANZONI, E.; FREGNI, A.; GABRIELLI, R.; GRAZIANI, G., SASSONI, E. Compatibility of photocatalytic TiO₂-based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study. **Journals Elsevier**. Building and Environment, v.80, p. 125-135, 2014.

FRANZONI, ELISA; GRAZIANI, GABRIELA; SASSONI, ENRICO. TEOS- based treatments for stone consolidation: acceleration of hydrolysis–condensation reactions by poulticing. **Springer Science+Business Media**, New York 2015. J Sol-Gel Sci Technol - 74:398–405 DOI 10.1007/s10971-014-3610-3, 2015.

FRASCÁ, MARIA HELOÍSA BARROS DE OLIVEIRA. Rochas para revestimentos de edificações: variedades, seleção, usos e durabilidade. IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, p. 2-3. In: IV Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste. Anais, p. 332-333. Fortaleza, 2003.

FRAZÃO, E.B.; FARJALLAT, J.E.S. 1996. Proposta de especificação para rochas silicáticas de revestimento. In: Congresso Brasileiro De Geologia De Engenharia, 8., 1996, Rio de Janeiro. Anais, Rio de Janeiro: ABGE. v.1, p. 369-380.

FUJISHIMA, AKIRA; HONDA, KENICHI. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, Vol. 238, 37-38 p., 1972.

GIMENEZ, ALEXANDER MARTIN SILVEIRA. **Suscetibilidade experimental de rochas do patrimônio histórico aos agentes do intemperismo**. 2018. 295 p. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências - da Universidade de São Paulo.

GODOY, ANTONIO MISSON; ARRAIS, JÚLIO CÉSAR DE PINHEIRO. **Aspectos geológicos e tecnológicos do Granito Preto Piracaia – SP**, 2004. Geociências, v. 23, n. 1/2, p. 21-30, UNESP- Rio Claro – SP, 2004.

GOMES, CELSO B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia**. 218 p. São Paulo: Edgard Blücher/Pro-Minério, 1984.

GROSSI, D. **Análise do estado de conservação do monumento Ramos de Azevedo com a utilização de métodos não destrutivos**. 2013. 138 p. São Paulo. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências – USP.

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.

HEBBAR R.S.; ISLOOR A.M.; ISMAIL. A.F.; **Contact Angle Measurements**. National Institute of Technology Karnataka, Mangalore, INDIA; Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, Johor, MALAYSIA. 2017, v. 1 -Chapter 12, p. 221-232.

INTERNACIONAL STANDARD. **Fines ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)- test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials -measurement of water contact angle**. 2009 (ISO 27448)

JUNG, K. Y.; PARK, S. B. Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol–gel process for the decomposition of trichloroethylene. **Journals Elsevier**. Applied Catalysis B: Environmental, v.25, p. 249 – 256, 2000.

KUS, H. **Long-term performance of water-repellants on rendered autoclaved aerated concrete**. Ganvle. 2002. 46 p. Tese (Doutorado) – Centre for Built Environment, University of Gavle, Suecia.

KUZMICKAS, LUCIANE. **Estado de Conservação dos Monumentos Pétreos do Cemitério da Consolação**. 2013. 150 p. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto de Geociências, da Universidade de São Paulo.

LICCIULLI, A. et al. Photocatalytic tio₂ coatings on limestone. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 437–444, 2011.

LOPES, G. J. D. D. **Análise dos mecanismos de capilaridade em corpos porosos**. 2014. 101 p. Dissertação (Mestrado). Lisboa, Portugal. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

MACHADO, DIEGO FERREIRA RAMOS. **Análise das rochas da Catedral Metropolitana de São Paulo por métodos não destrutivos e o seu potencial para a geologia eclesiástica**. 2015. 134 p. Dissertação (Mestrado). São Paulo, Instituto Geociências da USP.

MACHADO, DIEGO FERREIRA RAMOS; DEL LAMA, ELIANE APARECIDA. Geologia Eclesiástica no triângulo histórico paulistano: a diversidade geológica na divulgação das geociências. **Terra e Didática**, 11(3):138-149, 2015. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/>>.

MANFRIM, T.; ONO, E.; FUJIWARA, E.; SANTOS, M.; BOERY, M.; SANTOS, J.; SUZUKI, C. Influência da temperatura e tempo de tratamento térmico no crescimento e transição de fase de nanocristais de titânia embebidos em matriz de sílica amorfa. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil. Anais, 1445-1452 p.

MARANHÃO, FLÁVIO LEAL. **Método para redução de manchas nas vedações externas de edifícios**. 2009. 109 p. Tese (Doutorado), São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MARTINS, MARISA. **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação**. 2009. 119 p. Tese (Doutorado), São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MEDEIROS, M.H.F.; PEREIRA, A.; FIGURA, A.S.; TISSOT, F.M.; ARTIOLI, K. A. Avaliação da eficiência de sistemas de proteção de superfície para concreto: absorção de água, migração de cloretos e ângulo de contato. **REVISTA MATÉRIA** V 20 – N01- ISSN 1517-7076 artigo 11583, pp.145-159, 2015.

MOURA, MARIA JOSÉ; FIGUEIREDO, MARIA MARGARIDA. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, vol.10, no.2, p.207-216, 2002. ISSN 0870-6352.

MUNAFÒ, P., GOFFREDO, G. B., QUAGLIARINI, E. TiO₂- based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. **Construction and Building Materials**, v.84, p.201–218, 2015.

NOGUEIRA, R. F.P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quim. Nova**, v. 21, n.1, 1998.

NORMA UNI. **Conservazione dei beni culturali - Metodi di prova - Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità**. UNI EN 15801:2010.

PÁSCOA, LILIANA SOFIA NENO. **Índice de secagem como parâmetro em serviço dos rebocos aplicados em paredes exteriores**. 2012. p. Dissertação (Mestrado). Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal.

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

PINHO, L.; MOSQUERA M. J. Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning. **J. Phys. Chem. C**, v.115, p.22851 – 22862, 2011. *The Journal of Physical Chemistry C*.

PINHO, LUÍS; MIGUEL FARIA SOARES. **Titania-silica composite materials for self-cleaning applications on monumental stones**. 2012. Tese (Doutorado). Universidade de Cadiz – Espanha.

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.

PINHO, L.; MOSQUERA, M. J.; FACIO, D. S.; ELHADDAD, F.; A novel TiO₂-SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. **Applied Surface Science**, v. 275, 389-396, 2013.

QUAGLIARINI, E.; BONDIOLI, F.; GOFFREDO, G.B.; LICIULLI, A.; MUNAFÒ, P. Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces. **Journal of Cultural Heritage**, v. 14, p. 1-7, 2013.

RIBEIRO, A.; MARCOS, A.; PEREIRA, E.; LLANA-FÚNES, S.; FARIAS, P.; FERNÁNDEZ, F. J.; FONSECA, P. E.; CHAMINÉ, H. I. & ROSAS, F. 3-D strain distribution in the Ibero-Armorican Arc: a review. **Ciências da Terra** (UNL), Lisboa, nº Especial, 2009.

RILEM - International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures. **Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement / Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods**. Pages: 175 – 253. RILEM Publications SARL. *Materials and Structures*. RILEM TC 25-PEM, 1980.

RODRIGUES, Natália Mendonça; DEL LAMA, Eliane A. **Ensaio não destrutivo em monumentos pétreos paulistanos**. In: 14º CBGE - Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental, 1 a 6 de dezembro, 2013, Rio de Janeiro. **Anais...** PAP014111, São Paulo, Editora ABGE.

ROY, RUSTUM.; ROY, RONNEN. A.; ROY, DELLA. M. Alternative perspectives on “quasi-crystallinity”: non-uniformity and nanocomposites. **Materials Letters**, v.4, nº. 8-9, p. 323-328, 1986.

ROY, RUSTUM. Science publishing needs a reformation. **Advanced Materials**, v. 5, nº 2. 141-143 p., fevereiro 1993.

ROSA, CARLOS F.M.F; FARIA DA. **Caracterização de alvenarias de pedra antigas**. 2013. 94 p. Dissertação (Mestrado). Lisboa, Portugal. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

SECRETARIA DA CULTURA – GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO –
CONDEPHAAT–UPPH. Disponível em
<<http://www.cultura.sp.gov.br/portal/site/SEC/menuitem>> Acesso em 27. oct. 2016.

SILVA, HIERES VETTORAZZI DA; CASTRO, NÚRIA FERNÁNDEZ. **Ambientação geológica e características tecnológicas dos granitos comerciais do Espírito Santo.** In: XX Jornada de Iniciação Científica, 2012, Rio de Janeiro.

SILVA FILHO, RUY BRAZ DA. **Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio.** 2007. 84 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

SILVEIRA, L. L. L. **Polimento de rochas ornamentais: um enfoque tribológico ao processo.** Editora Pós-Escrito, 203 p, Curitiba-Paraná. 2008.

VANDEVOORDE, DELPHINE; PAMPLONA, MARISA; OLIVIER SCHALM;
VANHELLEMONT, YVES; CNUDDÉ, VEERLE; VERHAEVEN, EDDY. Contact sponge method: Performance of a promising tool for measuring the initial water absorption. **Elsevier, Journal of Cultural Heritage.** 10, 41-47, 2009.

VIEIRA, LARISSA ABBUD. **Nanomateriais aplicados ao patrimônio cultural amazônico: revestimentos autolimpantes de dióxido de titânio em calcário Lioz.** 2016. 180 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, Belém.

TOLEDO, BENEDITO LIMA DE. *Prestes Maia e as Origens do Urbanismo Moderno em São Paulo.* ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. São Paulo – SP. 1996. O Campo da Luz, p. 32-41; O Segundo Surto Urbanístico, p. 67-73.

ZÁRRAGA, RAMÓN; JORGE CERVANTES, JORGE; SALAZAR-HERNANDEZA, CARMEN; WHEELER, GEORGE. Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants. **Journal of Cultural Heritage.** v 11 p.138–144, 2010.

ZHAO, T.; JIANG, L. Contact angle measurement of natural materials. **Journal Elsevier.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, nº161, p. 324–330, 2018.

WEBB, PAUL A.; ORR, CLYDE. **Analytical methods in fine particle technology.** Ed. Norcross Micromeritics, 1. ed., 2. Print. 1997.

APÊNDICE A

ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE

Medições de absorção de água por capilaridade para o GPP N e o GPP T, dados de 3 amostras de cada tipo e média da variação de massa (g) durante o tempo do ensaio

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	GPP N4	absorção água	GPP N8	absorção água	GPP N10	absorção água	média GPP N	média absorção água	% média absorção
1	0	0,00	135,47	0,00	136,77	0,00	141,70	0,00	137,98	0,00	
2	1	7,75	136,13	0,66	137,57	0,80	142,31	0,61	138,67	0,69	52,3%
3	5	2,24	136,18	0,05	137,62	0,05	142,45	0,14	138,75	0,08	
4	15	30,00	136,55	0,37	137,90	0,28	142,70	0,25	139,05	0,30	81,0%
5	30	42,43	136,82	0,27	138,04	0,14	142,75	0,05	139,20	0,15	92,4%
6	60	60,00	137,46	0,64	138,34	0,30	142,66	-0,09	139,49	0,28	saturação
7	180	103,92	137,57	0,11	138,16	-0,18	142,72	0,06	139,48	0,00	
8	1115	258,65	137,31	-0,26	138,35	0,19	142,86	0,14	139,51	0,02	
9	1717	320,97	136,58	-0,73	138,83	0,48	142,64	-0,22	139,35	-0,16	
10	2580	394,45	136,70	0,12	138,78	-0,05	142,79	0,15	139,42	0,07	
11	2815	410,97	136,76	0,06	138,68	-0,10	142,70	-0,09	139,38	-0,04	
12	4320	509,12	136,75	-0,01	138,33	-0,35	142,83	0,13	139,30	-0,08	

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	GPP T2	absorção água	GPP T3	absorção água	GPP T13	absorção água	média GPP T	média absorção água	% média absorção
1	0	0,00	135,32	0,00	138,05	0,00	135,44	0,00	136,27	0,00	
2	1	7,75	135,88	0,56	138,74	0,69	136,08	0,64	136,90	0,63	34,0%
3	5	2,24	136,00	0,12	138,89	0,15	136,26	0,18	137,05	0,15	
4	15	30,00	136,41	0,41	139,11	0,22	136,56	0,30	137,36	0,31	59,0%
5	30	42,43	136,58	0,17	139,21	0,10	136,72	0,16	137,50	0,14	66,5%
6	60	60,00	136,81	0,23	139,68	0,47	137,01	0,29	137,83	0,33	84,3%
7	180	103,92	136,99	0,18	139,69	0,01	137,28	0,27	137,99	0,15	92,4%
8	240	120,00	137,00	0,01	139,54	-0,15	137,31	0,03	137,95	-0,04	
9	1115	258,65	137,02	0,02	139,47	-0,07	137,24	-0,07	137,91	-0,04	
10	1717	320,97	136,98	-0,04	139,75	0,28	137,16	-0,08	137,96	0,05	
11	2815	410,97	137,10	0,12	139,90	0,15	137,21	0,05	138,07	0,11	
12	4320	509,12	137,13	0,03	139,91	0,01	137,31	0,10	138,12	0,05	

Medições de absorção de água por capilaridade para o GCM N e o GCM T, dados de 3 amostras de cada tipo e média da variação de massa (g) durante o tempo do ensaio

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	GCM N14	absorção água	GCM N15	absorção água	GCM N19	absorção água	média GCM N	média absorção água	% média absorção
	0	0,00	149,32	0,00	151,15	0,00	146,39	0,00	148,95	0,00	
1	1	7,75	149,86	0,54	151,81	0,66	146,93	0,54	149,53	0,58	36,0%
2	5	13,42	150,08	0,22	151,87	0,06	147,14	0,21	149,70	0,16	
3	15	30,00	150,30	0,22	152,31	0,44	147,37	0,23	149,99	0,30	64,6%
4	30	43,43	150,49	0,19	152,43	0,12	147,65	0,28	150,19	0,20	77,0%
5	60	60,00	150,67	0,18	152,48	0,05	147,78	0,13	150,31	0,12	81,4%
6	180	103,92	150,58	-0,09	152,47	-0,01	147,80	0,02	150,28	-0,03	
7	240	120,00	150,60	0,02	152,69	0,22	147,94	0,14	150,41	0,13	91,0%
8	1462	296,20	150,59	-0,01	152,49	-0,20	147,75	-0,19	150,28	-0,13	
9	2940	420,00	150,73	0,14	152,63	0,14	147,80	0,05	150,39	0,11	
10	5080	552,00	150,90	0,17	152,91	0,28	147,87	0,07	150,56	0,17	

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	GCM T2	absorção água	GCM T3	absorção água	GCM T4	absorção água	média GCM T	média absorção água	% média absorção
	0	0,00	151,26	0,00	152,13	0,00	153,94	0,00	152,44	0,00	
1	1	7,75	151,70	0,44	152,56	0,43	154,42	0,48	152,89	0,45	33,0%
2	5	13,42	151,94	0,24	152,73	0,17	154,66	0,24	153,11	0,22	
3	15	30,00	152,28	0,34	152,94	0,21	154,86	0,20	153,36	0,25	61,0%
4	30	43,43	152,66	0,38	153,36	0,42	155,31	0,45	153,78	0,42	98,0%
5	60	60,00	152,61	-0,05	153,20	-0,16	155,25	-0,06	153,69	-0,09	91,4%
6	180	103,92	152,68	0,07	153,53	0,33	155,44	0,19	153,88	0,20	saturação
7	360	146,97	152,86	0,18	153,59	0,06	155,29	-0,15	153,91	0,03	
8	420	159,00	152,60	-0,08	153,70	0,17	155,12	-0,32	153,81	-0,08	
9	1537	304,00	152,39	-0,21	153,80	0,10	155,27	0,15	153,82	0,01	
10	1937	341,00	152,42	0,03	153,65	-0,15	155,32	0,05	153,80	-0,02	
11	2767	407,50	152,43	0,01	153,60	-0,05	155,32	0,00	153,78	-0,01	

Medições de absorção de água por capilaridade para o GPSG N e o GPSG T, dados de 3 amostras de cada tipo e média da variação de massa (g) durante o tempo do ensaio

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	GPSG N10 massa (g)	absorção água	GPSG N7 massa (g)	absorção água	GPSG N14 massa (g)	absorção água	GPSG N massa (g) média	média absorção água	% média absorção
1	0	0,00	151,06	0,00	154,78	0,00	152,06	0,00	152,63	0,00	
2	1	7,75	151,84	0,78	155,51	0,73	152,09	0,03	153,15	0,51	43,5%
3	5	13,42	152,26	0,42	155,41	-0,10	153,01	0,92	153,56	0,41	
4	15	30,00	151,83	-0,43	155,19	-0,22	153,24	0,23	153,42	-0,14	67,0%
5	30	42,43	152,03	0,20	155,51	0,32	153,05	-0,19	153,53	0,11	79,5%
6	60	60,00	151,89	-0,14	155,65	0,14	153,23	0,18	153,59	0,06	81,2%
7	180	103,92	151,95	0,06	155,74	0,09	153,31	0,08	153,67	0,08	
8	240	120,00	152,01	0,06	155,74	0,00	153,47	0,16	153,74	0,07	98,0%
9	390	152,97	152,04	0,03	155,80	0,06	153,39	-0,08	153,74	0,00	
10	1493	299,30	151,99	-0,05	155,72	-0,08	153,18	-0,21	153,63	-0,11	
11	1628	312,54	152,16	0,17	155,63	-0,09	153,15	-0,03	153,65	0,02	
12	4240	504,38	152,20	0,04	155,91	0,28	153,30	0,15	153,80	0,16	saturação

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	GPSG T6	absorção água	GPSG T12	absorção água	GPSG T14	absorção água	GPSG T massa (g) média	média absorção água	% média absorção
1	0	0,00	162,74	0,00	154,99	0,00	155,41	0,00	157,71	0,00	
2	1	7,75	163,35	0,61	155,97	0,98	156,08	0,67	158,47	0,75	68,0%
3	5	13,42	163,39	0,04	155,99	0,02	156,02	-0,06	158,47	0,00	
4	15	30,00	163,23	-0,16	156,34	0,35	156,10	0,08	158,56	0,09	75,6%
5	30	42,43	163,78	0,55	156,08	-0,26	156,07	-0,03	158,64	0,09	84,0%
6	60	60,00	163,36	-0,42	156,17	0,09	156,35	0,28	158,63	-0,02	82,0%
7	180	103,92	163,53	0,17	156,17	0,00	156,29	-0,06	158,66	0,04	
8	240	120,00	163,60	0,07	156,29	0,12	156,28	-0,01	158,72	0,06	91,0%
9	390	152,97	163,69	0,09	156,39	0,10	156,33	0,05	158,80	0,08	
10	1493	299,30	163,68	-0,01	156,49	0,10	156,36	0,03	158,84	0,04	saturação
11	1628	312,54	163,63	-0,05	156,57	0,08	156,45	0,09	158,88	0,04	
12	4240	504,38	163,64	0,01	156,48	-0,09	156,34	-0,11	158,82	-0,06	

Medições de absorção de água por capilaridade para o MBC N e o MBC T, dados de 3 amostras de cada tipo e média da variação de massa (g) durante o tempo do ensaio

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	MBC N13	absorção água	MBC N17	absorção água	MBC N15	absorção água	MBC N massa (g) média	média absorção água	% média absorção
1	0	0	159,75	0,00	160,08	0,00	159,38	0,00	159,74	0,00	
2	1	7,75	160,03	0,28	160,43	0,35	159,72	0,34	160,06	0,32	21,0%
3	3	13,42	160,11	0,36	160,48	0,40	159,87	0,49	160,15	0,42	48,7%
4	5	17,32	160,04	-0,07	160,52	0,04	159,78	-0,09	160,11	-0,04	
5	10	24,50	160,27	0,23	160,59	0,07	160,03	0,25	160,30	0,18	
6	15	30,00	160,39	0,12	160,68	0,09	160,09	0,06	160,39	0,09	62,5%
7	30	42,43	160,49	0,10	160,75	0,07	160,19	0,10	160,48	0,09	68,4%
8	60	60,00	160,55	0,06	160,86	0,11	160,24	0,05	160,55	0,07	74,3%
9	1462	295,00	160,78	0,23	161,00	0,14	160,50	0,26	160,76	0,21	88,1%
10	1830	331,36	160,72	-0,06	161,03	0,03	160,57	0,07	160,77	0,01	
11	2705	402,86	160,90	0,18	161,17	0,14	160,70	0,13	160,92	0,15	97,4%
12	3915	484,66	160,87	-0,03	161,05	-0,12	160,87	0,17	160,93	0,01	

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	MBC T4	absorção água	MBC T3	absorção água	MBC T2	absorção água	média MBC T	média absorção água	% média absorção
1	0	0	156,13	0,00	154,83	0,00	153,75	0,00	154,90	0,00	
2	1	7,75	156,49	0,36	155,08	0,25	154,09	0,34	155,22	0,32	23,0%
3	3	13,42	156,59	0,10	155,16	0,08	154,18	0,09	155,31	0,09	
4	5	17,32	156,65	0,06	155,27	0,11	154,33	0,15	155,42	0,11	
5	10	24,50	156,78	0,13	155,32	0,05	154,39	0,06	155,50	0,08	
6	15	30,00	157,00	0,22	155,35	0,03	154,40	0,01	155,58	0,09	49,6%
7	30	42,43	156,83	-0,17	155,43	0,08	154,52	0,12	155,59	0,01	50,0%
8	60	60,00	156,90	0,07	155,67	0,24	154,68	0,16	155,75	0,16	62,0%
9	490	171,50	157,21	0,31	155,68	0,01	155,00	0,32	155,96	0,21	77,0%
10	1446	295,00	157,46	0,25	155,91	0,23	154,93	-0,07	156,10	0,14	87,0%
11	2768	422,71	157,17	-0,29	156,26	0,35	155,75	0,82	156,39	0,29	saturação
12	4194	552,00	157,22	0,05	156,02	-0,24	155,65	-0,10	156,30	-0,10	

Medições de absorção de água por capilaridade para o MTR N e o MTR T, dados de 3 amostras de cada tipo e média da variação de massa (g) durante o tempo do ensaio

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	MTR N3	absorção água	MTR N6	absorção água	MTR N9	absorção água	MTR N	média absorção água	% média absorção
1	0	0,00	116,70	0,00	121,28	0,00	114,92	0,00	117,63	0,00	
2	1	7,75	119,00	2,30	122,51	1,23	117,58	2,66	119,70	2,06	46,5%
3	3	13,42	119,42	0,42	122,71	0,20	117,90	0,32	120,01	0,31	53,5%
4	5	17,32	119,53	0,11	122,92	0,21	118,15	0,25	120,20	0,19	
5	10	24,50	119,70	0,17	123,07	0,15	118,20	0,05	120,32	0,12	
6	15	30,00	119,95	0,25	123,12	0,05	118,16	-0,04	120,41	0,09	62,5%
7	30	42,43	119,96	0,01	123,30	0,18	118,40	0,24	120,55	0,14	65,7%
8	60	60,00	120,20	0,24	123,73	0,43	118,60	0,20	120,84	0,29	72,2%
9	153	95,81	120,45	0,25	123,98	0,25	118,81	0,21	121,08	0,24	
10	1465	296,48	120,87	0,42	124,53	0,55	119,40	0,59	121,60	0,52	89,4%
11	2850	413,15	121,06	0,19	124,60	0,07	119,63	0,23	121,76	0,16	93,0%
12	5645	582,00	121,22	0,16	124,66	0,06	119,82	0,19	121,90	0,30	

nº medições utilizadas	min	raiz quadrada tempo (s)	MTR T3	absorção água	MTR T1	absorção água	MTR T4	absorção água	MTR T	média absorção água	% média absorção
1	0	0,00	116,82	0,00	117,06	0,00	112,78	0,00	115,55	0,00	
2	1	7,75	118,23	1,41	118,35	1,29	115,00	2,22	117,19	1,64	32,0%
3	3	13,42	118,92	0,69	118,83	0,48	116,24	1,24	118,00	0,80	48,0%
4	5	17,32	119,12	0,20	118,93	0,10	116,52	0,28	118,19	0,19	
5	10	24,50	119,29	0,17	119,17	0,24	116,59	0,07	118,35	0,16	
6	15	30,00	119,67	0,38	119,29	0,12	116,88	0,29	118,61	0,26	60,0%
7	30	42,43	120,10	0,43	119,90	0,61	117,25	0,37	119,08	0,47	69,5%
8	60	60,00	120,77	0,67	120,37	0,47	117,38	0,13	119,51	0,42	78,0%
9	153	95,81	121,13	0,36	121,11	0,74	117,95	0,57	120,06	0,56	
10	1465	296,48	121,80	0,67	121,48	0,37	118,30	0,35	120,53	0,46	98,0%
11	2850	413,15	121,80	0,00	121,76	0,28	118,30	0,00	120,62	0,09	
12	5645	582,00	121,87	0,07	121,58	-0,18	118,40	0,10	120,62	0,00	

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**