

## Avaliação da eficácia de hidrofugantes e antigraffiti no Arenito Itararé

*Assessment of the effectiveness of water repellent and antigraffiti treatments on Itararé Sandstone*

Danielle Grossi<sup>1</sup> , Eliane Aparecida Del Lama<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo - USP, Rua do Lago, 562, CEP 05508-080, Cidade Universitária, São Paulo, SP, BR (danigrossi@usp.br; edellama@usp.br)

Recebido em 13 de março de 2018; aceito em 1º de outubro de 2018

### Resumo

No patrimônio pétreo, a rocha está exposta aos efeitos do intemperismo. Para postergar esse processo, existem produtos de tratamento e proteção, os quais devem ser testados e aprovados, pois podem danificar mais o patrimônio do que o próprio intemperismo se os produtos não forem compatíveis com a rocha. O Theatro Municipal de São Paulo, uma importante edificação do Centro Velho da cidade de São Paulo, possui o Arenito Itararé em sua fachada frontal. Essa é uma rocha muito frágil devido à presença de esmectita em sua composição. Esse mineral se degrada muito facilmente em presença de água. Visando estudar um meio de proteger essa rocha contra a ação da água, dois hidrofugantes (siloxano — H1 — e propil siliconato oligomérico — H2) foram testados. Outro problema que atinge os centros urbanos é o vandalismo por *graffiti*/pichação. Como essa é uma rocha porosa, a limpeza desse tipo de ação não é totalmente efetiva e os produtos utilizados deixam resíduos que prejudicam a durabilidade da pedra. Para proteger a rocha da pichação, também foi testado um antigraffiti (AG). Para avaliar a eficiência desses produtos, foram realizados ensaios de capilaridade, tubo de Karsten, medida do ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de mercúrio, ciclos de saturação e secagem, velocidade de ondas ultrassônicas, espectrofotometria e profundidade de penetração. Os hidrofugantes mostraram comportamentos similares, entretanto o H1 diminuiu a porosidade da rocha e não polimerizou completamente. O antigraffiti escureceu a rocha e mudou a distribuição do tamanho dos poros.

**Palavras-chave:** Hidrofugantes; Antigraffiti; Arenito Itararé; Conservação de rochas; Restauração.

### Abstract

In stone heritage, the rock is exposed to the effects of weathering. There are treatment and protection products to delay this process. However, they can damage the heritage more than the weathering itself if they are not compatible with the rock. The Municipal Theater of São Paulo is an important building in the old center of the city. Its front façade is clad with Itararé Sandstone, which is a very fragile rock due to the presence of smectite in its composition. This mineral degrades very easily in the presence of water. Aiming to study a means of protecting this stone against the action of moisture, two water repellents (siloxane — H1 — and oligomeric propyl siliconate — H2) were tested. Another problem that strikes urban centers is graffiti vandalism, mainly when it comes to Itararé Sandstone since it is porous and its cleaning is not totally effective. Also, the products used leave residues that harm its durability. To protect the stone from graffiti, an antigraffiti (AG) product was also tested. The tests performed were capillarity, Karsten tube, contact angle measurement, scanning electron microscope, mercury porosimetry, wetting and drying cycles, ultrasonic pulse velocity, spectrophotometry and depth of penetration. The water repellents showed similar behavior, however, H1 decreased the porosity of the rock and did not completely polymerize. The antigraffiti product darkened the rock and changed the distribution of pores' size.

**Keywords:** Water repellent products; Antigraffiti product; Itararé Sandstone; Stone Conservation; Restoration.

## INTRODUÇÃO

O Theatro Municipal de São Paulo, inaugurado em 1911, é um patrimônio histórico da cidade. A sua fachada frontal e os balcões laterais são constituídos pelo Arenito Itararé, que é uma rocha bastante friável e, portanto, de fácil degradação devido à presença de argilominerais expansivos do grupo da esmectita em sua composição.

A água é bastante nociva ao Arenito Itararé, pois provoca a expansão da esmectita; e, com a evaporação da água, há a contração. O processo repetitivo de expansão e contração da esmectita fragiliza a rocha. Além disso, a água promove a lixiviação, com a remoção química de elementos dos minerais, bem como a sua remoção mecânica. Esses processos originam espaços vazios, aumentando a porosidade da rocha e diminuindo a coesão entre os grãos, deixando-a, com o passar do tempo, mais friável e, portanto, deteriorada. Para evitar que a água penetre na rocha e entre em contato com esses minerais, atualmente estão disponíveis no mercado produtos que protegem a superfície, chamados hidrofugantes.

Além do problema intrínseco ao Arenito Itararé, existe o problema do vandalismo, que afeta principalmente o centro das grandes cidades. Essa prática geralmente consiste no uso de tintas *spray*, canetas permanentes, giz de cera, tintas betuminosas e outras tintas à base de solventes ou de água que são de difícil remoção. Adicionalmente, os produtos que são utilizados na limpeza são muito agressivos para as rochas, de forma que o efeito de sua aplicação é desconhecido tanto em curto quanto em longo prazo, e geralmente deixam marcas e resíduos.

Para contornar o problema causado pela infiltração de água no Arenito Itararé, foi estudada a aplicação de dois hidrofugantes disponíveis no mercado e, para facilitar a limpeza da superfície quando ocorre vandalismo, foi testado um produto antigraffiti.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia desses protetores de superfície no Arenito Itararé, como subsídio à conservação do Theatro Municipal de São Paulo.

## HIDROFUGANTES E ANTIGRAFFITIS

Um bom produto de tratamento não deve alterar significativamente a permeabilidade da rocha, não modificar a cor e ser também resistente ao intemperismo. A característica principal de um hidrofugante é impedir a entrada de água e, ao mesmo tempo, ser permeável ao vapor de água.

Hidrofugantes e antigraffitis são usados para proteção superficial de rochas.

Os produtos mais usualmente empregados como hidrofugantes são acrílicos, polímeros acrílicos fluorados, siloxanos e fluoropolíéters (Ferri et al., 2011).

Poli et al. (2004) discutem que a introdução de flúor em polímero acrílico aumenta sua hidrofobicidade. Esses autores usaram dois hidrofugantes em três tipos de mármore, concluindo que as propriedades intrínsecas da rocha, tais como composição, porosidade e características microestruturais, afetam a eficácia do produto.

Super-hidrofobicidade com ângulo de contato  $> 150^\circ$  pode ser obtida pulverizando nanopartículas em uma solução polímera (siloxano ou acrílica), constituindo-se em um método simples e de baixo custo (Manoudis et al., 2009a). Nanopartículas comuns são compostas por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Entretanto, a adição de nanopartículas altera a cor da rocha, produzindo um efeito estético indesejado.

Hidrofugantes já foram testados em diversas rochas, tais como calcarenito (Rizzarelli et al., 2001), travertino e arenito (Tsakalof et al., 2007), mármore (Manoudis et al., 2009b), entre outras. Considerando-se a importância do substrato rochoso para o êxito do tratamento, deve-se sempre testar previamente o produto na rocha que será tratada, para garantir sua eficácia.

Para avaliar a *performance* de um hidrofugante, Peruzzi et al. (2003) recomendam a realização do teste de absorção de água por capilaridade.

O vandalismo, na forma de pichação, é um problema sério e recorrente nos monumentos da cidade de São Paulo, principalmente naqueles localizados no Centro Velho. Há muito *graffiti* nos monumentos de São Paulo, facilmente observável *in situ* e também apontado em Del Lama (2006, 2015), Reys et al. (2008) e Del Lama et al. (2009).

Usa-se neste trabalho a denominação *graffiti* definida no Glossário Ilustrado das Formas de Deterioração da Pedra (ICOMOS, 2008) como: “Gravura, risca, incisão ou aplicação de pintura, tinta ou similar sobre a superfície da pedra”. O glossário, que desde 2016 conta com a versão em português, ressalta que o *graffiti* pode ter valor histórico, estético ou cultural e, se assim for, deve ser conservado. Mas esse tipo de *graffiti* não será aqui abordado.

Um monumento pichado tem sua aparência visual modificada, constituindo-se em um crime ao patrimônio histórico. A remoção do *graffiti* é custosa, difícil e pode causar danos ao substrato. Em rochas porosas, os resíduos de *graffiti* devem ser tolerados, pois as consequências de remover tudo prejudicariam ainda mais o substrato.

Uma alternativa para minimizar esse problema é o uso de produtos antigraffiti. Há dois tipos de protetores de superfície contra *graffiti*: permanente e de sacrifício. O primeiro é um recobrimento que enfraquece a adesão do *graffiti* na superfície e no segundo o *graffiti* é removido com a camada protetora, constituída pelo antigraffiti. Neste caso, deve-se reaplicar o produto a cada operação pichação/limpeza.

Um guia útil para remoção do *graffiti* é apresentado pela English Heritage (1999), com orientações para a identificação

do *graffiti*, técnicas de remoção e estratégias para prevenir ou reduzir os ataques de *graffiti*, incluindo o uso de antigraffiti.

Ashurst et al. (2002) discutem as características desejáveis de um *antigraffiti* de sacrifício, quais sejam: não deve provocar alteração da aparência na superfície aplicada, deve ser reversível, não reduzir a durabilidade da superfície tratada, e o processo de remoção do *graffiti* deve ser eficiente, ou seja, remover todo o *graffiti*. Esses autores avaliaram três antigraffitis e observaram a ocorrência de alterações cromáticas, o processo não foi completamente reversível, diminuiu a permeabilidade (não recomendam se há problema com sais solúveis) e não houve a completa remoção do *graffiti*.

Garlei et al. (2008) estudaram a aplicação de quatro diferentes antigraffitis em seis países europeus, relatando a influência dos produtos nas propriedades físicas dos substratos e a aplicabilidade limitada desses produtos em edificações históricas. A proposta de um novo antigraffiti, constituído por um complexo de carga polimérica à base de silício, amenizou os problemas oriundos dos produtos comerciais, tais como: redução da circulação da água na forma líquida e vapor.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do Arenito Itararé, objeto de estudo deste trabalho, foram coletadas na área de sua extração original, hoje constituindo a Floresta Nacional de Ipanema (Flona de Ipanema), localizada no município de Iperó, Estado de São Paulo, onde esteve instalada a Real Fábrica de Ferro de Ipanema, que marcou o início da indústria siderúrgica no país.

O Arenito Itararé ocorre na Bacia do Paraná, sendo encontrado na Formação Itararé, que, por sua vez, pertence ao Grupo Tubarão (Oliveira et al., 2005). A deposição dessa unidade iniciou-se no Carbonífero Médio e terminou no Permiano Médio, apresentando espessuras de mais de 1.000 m. Essa unidade aflora em toda a borda leste da bacia no Estado de São Paulo (Salveti, 2005). Sua deposição ocorreu tanto em ambiente deltaico e fluvial quanto em ambiente de geleiras (não observável no local de coleta dos corpos de prova). Esse arenito apresenta acamamento que mostra a direção das correntes fluviais, além de estratificações cavalgantes, preenchimento de canais e estruturas de corte, que ratificam o regime de deposição (Oliveira et al., 2005).

É um arenito de composição quartzo-feldspática e matriz argilosa, com granulação de areia fina a grossa. É composto por quartzo, plagioclásio, microclínio, esmectita e fragmentos líticos, além de turmalina, zircão, muscovita, anfíbios, minerais opacos, rutilo, apatita e biotita (Del Lama et al., 2008).

Para a proteção superficial do Arenito Itararé, foram testados dois hidrofugantes (Protectosil® WS 630 — H1 — e Protectosil® WS 808 — H2) e um antigraffiti (Protectosil® Antigraffiti — AG), todos produzidos pela Evonik Industries.

O Protectosil® WS 630 é uma emulsão repelente de água baseada em siloxanos organofuncionais. Esse produto não forma películas adesivas de silicone, é permeável ao vapor de água, incolor e eficaz em microfissuras de até 0,3 mm. Pode ser aplicado puro ou diluído em água deionizada. Neste trabalho, a diluição utilizada foi a indicada pelo fabricante para arenitos, ou seja, 1:9 em água deionizada.

O Protectosil® WS 808 é um propil siliconato oligomérico. Além da repelência, também tem propriedade consolidante. Apresenta alta profundidade de penetração, cura rápida, alta durabilidade, é permeável ao vapor de água, incolor, reduz consideravelmente a absorção de água e sais solúveis e é resistente ao ambiente alcalino. O produto é concentrado e pode ser diluído em água deionizada desde 1:10 até 1:100. Neste trabalho foi usada a proporção de 1:20 em água deionizada.

O Protectosil ANTIGRAFFITI® é um fluorossilano à base de água que não obstrui os poros, protegendo a rocha e facilitando a limpeza de locais grafitados. Os principais benefícios do produto são: não altera a aparência do substrato, não possui compostos orgânicos voláteis, é respirável, apresenta resistência aos raios ultravioleta e ao ataque alcalino, não descama e não amarela.

As informações desses produtos são oriundas do fabricante.

Para avaliar os produtos aplicados, foram realizados ensaios de capilaridade, tubo de Karsten, medição do ângulo de contato, microscópio eletrônico de varredura (MEV), porosimetria de mercúrio, velocidade de ondas ultrassônicas, ciclos de saturação e secagem, espectrofotometria e profundidade de penetração. Todos os ensaios foram realizados após aplicação e secagem dos produtos.

Antes dos ensaios de saturação e secagem e de capilaridade, os corpos de prova foram colocados na mufla a 300°C por 24 horas para simular o intemperismo, objetivando a criação de danos microestruturais similares aos encontrados em rocha alterada. O tempo e a temperatura foram baseados nos trabalhos de Sassoni et al. (2011), Sassoni et al. (2012), Franzoni et al. (2013) e Franzoni et al. (2014). Apesar de essa temperatura ser recomendada pelos artigos consultados, não é uma temperatura em que as rochas estão sujeitas, podendo potencializar a microfissuração e consequente alteração da rocha.

Como os corpos de prova mudaram muito de cor, provavelmente por causa de alguma mudança em sua constituição mineralógica resultante do aquecimento, para a realização dos outros ensaios os corpos de prova não foram aquecidos previamente.

O ensaio de capilaridade foi baseado nas normas EN 1925 (British Standards, 1999) e NBR 9779 (ABNT, 2012).

Foram tratados três corpos de prova de  $2 \times 2 \times 8$  cm para cada produto. O ensaio foi realizado com percolação de água perpendicular ao acamamento (Figura 1).

No ensaio do tubo de Karsten, o cachimbo foi fixado com bentonita em pó misturada com água e ensaiada apenas a superfície vertical de cubos de 5 cm. A quantidade de água absorvida (mL) foi verificada nos intervalos de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 60 minutos.

Para avaliar a hidrofobicidade dos produtos, ou seja, a repelência à água, foi realizado o ensaio de medida do ângulo de contato, que consistiu em gotejar 0,025 mL de água deionizada com uma micropipeta e fotografar após 15 segundos do gotejamento. Para capturar a imagem, foi utilizada uma câmera fotográfica com lente macro AF-S Micro NIKKOR 60 mm 1:2,8G ED, posicionada a 17 cm da gota. O ângulo foi determinado com a utilização de um transferidor.

Foram utilizados dois MEVs em corpos de prova de  $2 \times 2 \times 0,2$  cm. O primeiro, um VPE SEM Quanta 250 FEI, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Centro de Pesquisas Geocronológicas (LabMev CPGeo) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), utilizado na análise de H1. Para o ensaio neste equipamento, os corpos de prova não precisaram de nenhum recobrimento. O segundo, um Quanta FEG 600 – FEI, equipado com sistema de microanálise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) Quantax-Bruker, (Detector 4030) e com *silicon drift detector*, do Laboratório de Caracterização Tecnológica, da Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, utilizado na análise de H2 e AG. Para o ensaio neste equipamento, os corpos de prova



**Figura 1.** Posicionamento do acamamento do Arenito Itararé para os ensaios de capilaridade e de propagação de velocidade de ondas ultrassônicas. A seta azul indica a direção da percolação de água e a face de acoplamento de um dos transdutores, respectivamente.

foram recobertos com platina, que tem aproximadamente 15 nm de espessura.

Para a realização do ensaio de porosimetria de mercúrio, foi utilizado o Pore Sizer 9320 da Micrometrics do Laboratório da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em cubos de  $1 \text{ cm}^3$ .

Para medir o tempo de propagação das ondas ultrassônicas, foi utilizado o V-Meter Mark III (NDT James Instruments Inc.) em corpos de prova de  $2 \times 2 \times 8$  cm. Foram realizadas medidas apenas de ondas P, com método direto de posicionamento de transdutores de 54 kHz. Para a acoplagem, foi utilizada graxa e filme plástico para não engordurar o corpo de prova. Cada valor foi obtido por meio da média de três pulsos em dois segundos. As medidas foram repetidas três vezes em cada corpo de prova e escolhido o valor mais constante. As medidas foram realizadas no plano de estratificação, ou seja, as ondas ultrassônicas propagaram-se perpendicular à estratificação.

Os ciclos de saturação e secagem foram realizados em corpos de prova de  $2 \times 2 \times 8$  cm. Cada ciclo representa a imersão dos corpos de prova por 20 minutos e emersão por 40 minutos, totalizando 1 hora por ciclo. A secagem das amostras foi auxiliada por um ventilador, posicionado na parte superior do equipamento. Esse experimento totalizou 550 ciclos.

A cor foi medida com um espectrofotômetro Konica Minolta CM 2500d. Foram considerados os seguintes parâmetros: iluminante D65 (utiliza a luz do dia para seus cálculos, incluindo o ultravioleta), componente especular incluso (SCI) e componente especular exclusivo (SCE), observador a um ângulo de  $10^\circ$  e abertura de 8 mm. Para a análise dos dados, foi utilizado o *software* On Color versão 5.4.5.1.

Para testar a profundidade de penetração dos produtos, três técnicas distintas de aplicação foram avaliadas: pincel, *spray* e polpa de celulose em corpos de prova de  $5 \times 5 \times 5$  cm. Foram feitas três aplicações com intervalos de cinco minutos entre elas, visando a manter um filme de produto disponível para que a rocha pudesse absorver, evitando que a superfície secasse e dificultasse a penetração da próxima camada. Essa metodologia foi utilizada tanto para a aplicação com o pincel quanto com o *spray*. Na aplicação do produto com polpa de celulose colocou-se uma camada superior a 0,5 cm. O acamamento da rocha foi posicionado horizontalmente, e o produto foi aplicado na superfície vertical para simular a situação encontrada na fachada. Após a finalização da aplicação, os corpos de prova foram quebrados ao meio. A medida da profundidade foi coletada na parte mais central, com o auxílio de um paquímetro. Esse método foi baseado em Franzoni et al. (2014).

Com exceção do MEV e da porosimetria de mercúrio, os demais ensaios foram realizados no Laboratório de Estudos do Patrimônio Cultural do IGc-USP.

## RESULTADOS

### Capilaridade

Comparando os dados obtidos em corpo de prova fresco e nos corpos de prova tratados, verifica-se que houve efetividade na aplicação dos hidrofugantes, com diminuição da quantidade de água absorvida.

A absorção de água do corpo de prova fresco foi de 0,022 g/cm<sup>2</sup>·s; após o tratamento, a absorção para os corpos de prova AG e H1 foi de 0,009 g/cm<sup>2</sup>·s e para o corpo de prova tratado com H2 foi de 0,013 g/cm<sup>2</sup>·s (Tabela 1), reduzindo a absorção em 59 e 41%, respectivamente.

### Tubo de Karsten

Observando-se o volume de água absorvido pelo corpo de prova fresco e comparando-o com os corpos de prova tratados (Figura 2), verifica-se que, após o tratamento, os corpos de prova praticamente não absorveram água, sendo que não se observa diferença substancial entre os produtos aplicados. Assim, todos os tratamentos foram efetivos em relação à redução da absorção de água.

**Tabela 1.** Valores de capilaridade para corpos de prova fresco e tratado com H1, H2 e AG.

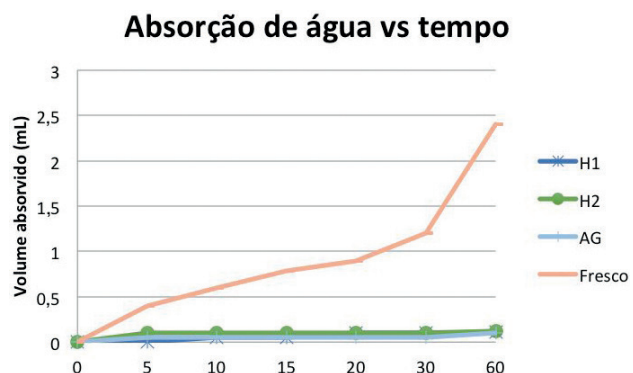
Tratamento	Capilaridade (g/cm <sup>2</sup> ·s)	Média (g/cm <sup>2</sup> ·s)
Fresca 1a	0,0252	0,022
Fresca 1b	0,0189	
Fresca 1c	0,0221	
H1 2a	0,0099	0,009
H1 2b	0,0076	
H2 3a	0,0188	
H2 3b	0,0097	0,013
H2 3c	0,0110	
AG 4a	0,0090	
AG 4b	0,0102	0,009
AG 4c	0,0076	

### Ângulo de contato

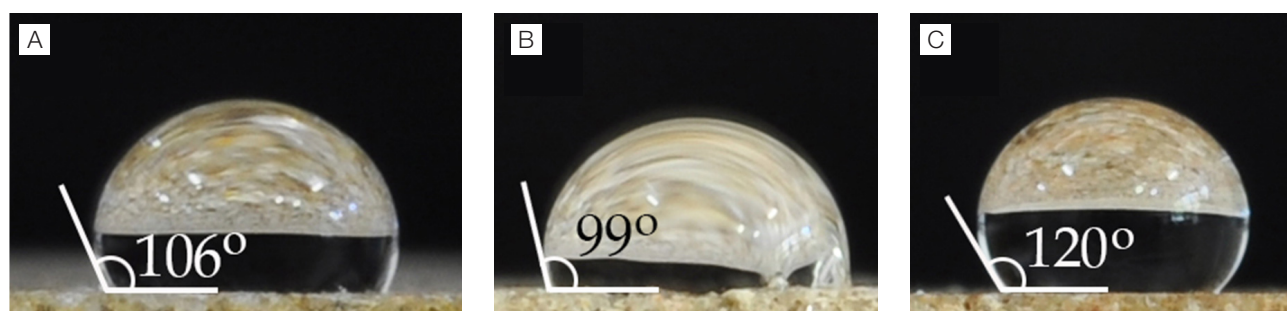
O maior ângulo de contato, ou seja, a superfície mais hidrofóbica foi o AG (120°), seguida pelo H1 (106°) e, por último, o H2 (99°) (Figuras 3A, 3B e 3C). No corpo de prova fresco, após 15 segundos, a água já tinha sido totalmente absorvida. Conforme Banerjee et al. (2015), todos eles são considerados produtos hidrofóbicos, pois os ângulos de contato situam-se entre 91 e 150° (Tabela 2).

### Microscópio eletrônico de varredura

As imagens obtidas no MEV após a aplicação do H1 podem ser observadas nas Figuras 4 a 8. No mapeamento dos elementos químicos foi detectado carbono, indicando polimerização incompleta do produto aplicado (Figura 4A). Quando o produto não polimeriza completamente, não há consumo total dele e há possibilidade de ser gerada uma superfície não completamente hidrofóbica. De forma geral, foi observada uma camada de aspecto reticulado (Figura 4B) e, em maior aumento, verificou-se a formação de um filme fibroso sobre os minerais (Figuras 4C e 4D). O EDS obtido ratifica a presença do carbono (Figura 5).



**Figura 2.** Resultados do ensaio com tubo de Karsten, indicando a impermeabilização da superfície com a aplicação dos hidrofugantes.



**Figura 3.** Ângulo de contato para corpos de prova tratados com H1 (A), H2 (B) e AG (C).

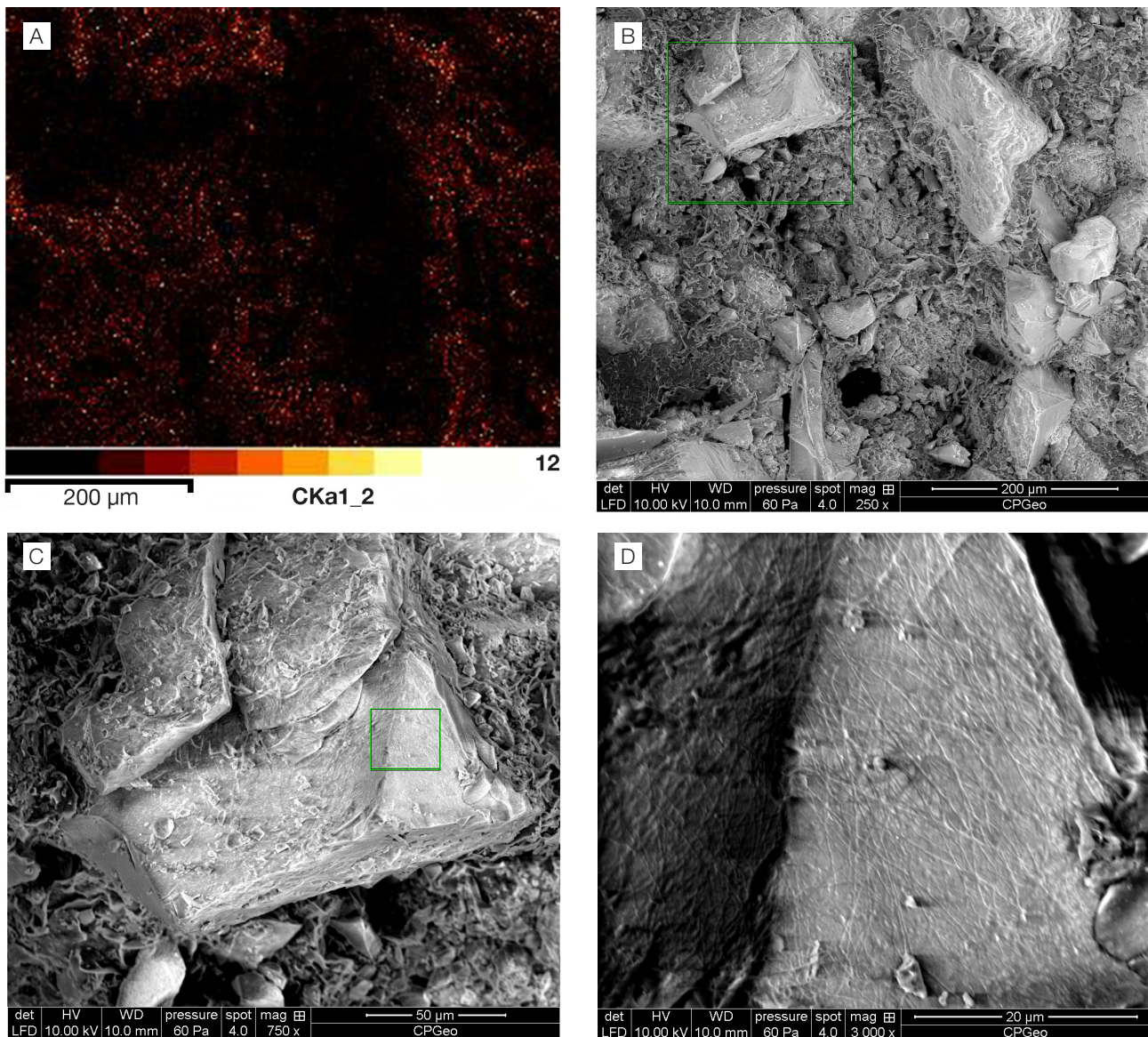
Observando-se a feição geral do corpo de prova após a aplicação do H2 (Figura 6A), notou-se uma camada irregular recobrindo os grãos. Em maior aumento, verificou-se

**Tabela 2.** Classificação das superfícies segundo o ângulo de contato (adaptado de Banerjee et al., 2015).

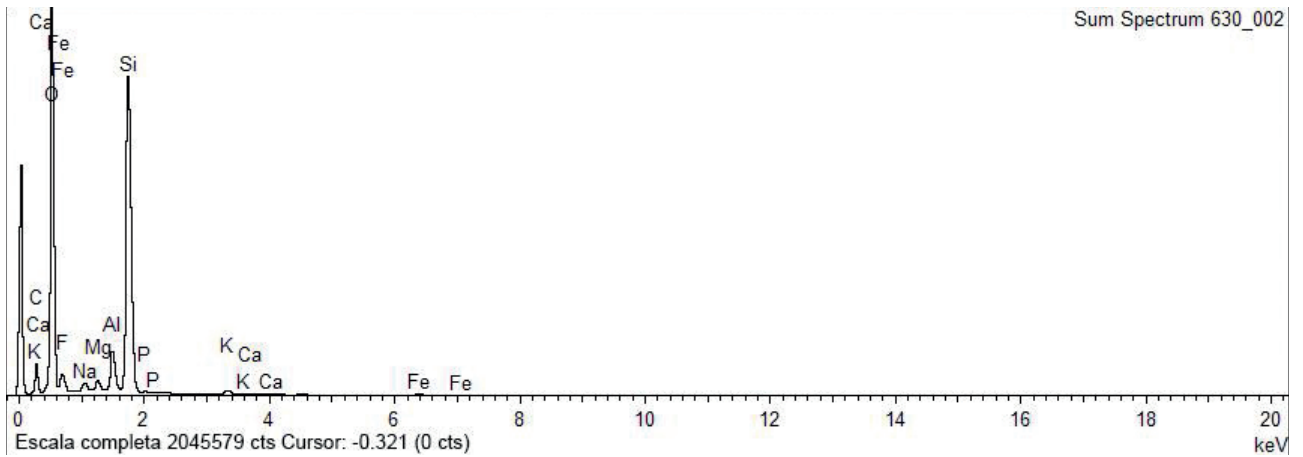
Ângulo de contato	Superfície
$\theta > 90^\circ$	Hidrofóbico
$\theta > 150^\circ$	Super-hidrofóbico
$0 > \theta < 90^\circ$	Hidrofílico
$\theta < 10^\circ$	Super-hidrofílico

que a superfície do tratamento apresentou aspecto irregular (Figuras 6B e 6C). O EDS da área marcada, em que se observa um agregado de minerais, mostrou grande quantidade de silício e oxigênio (Figuras 6D e 7), provavelmente oriunda do produto, uma vez que, se fossem detectados outros minerais da rocha, também deveriam aparecer os elementos Al, Na, Mg, K e Fe.

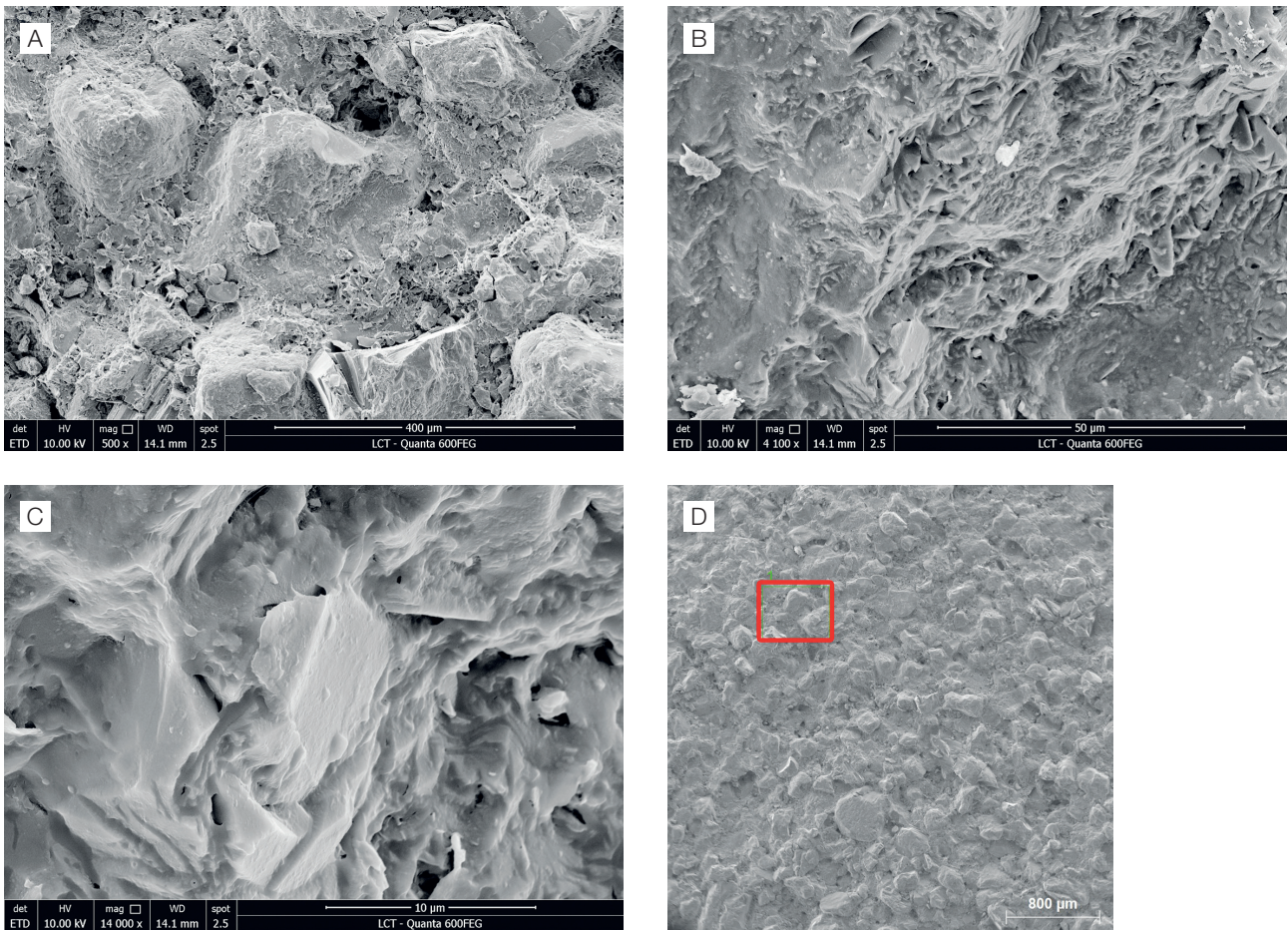
Na aplicação do AG (Figura 8A), foi possível visualizar uma camada com formas de contorno de bolhas (Figuras 8B e 8C). O EDS apresentou somente Si, indicando a deposição do produto, e Pt oriunda do recobrimento (Figuras 8D e 9).



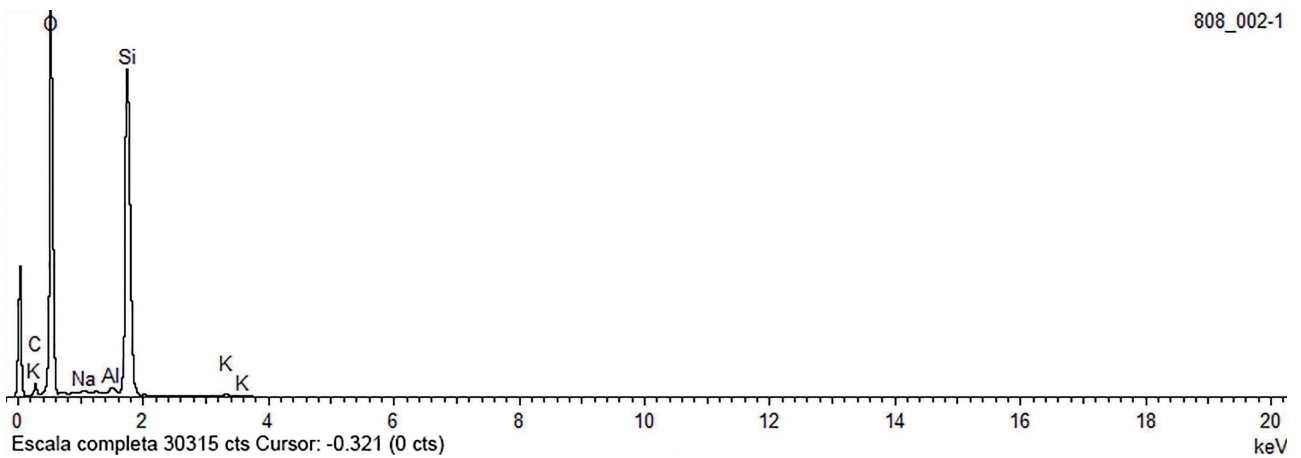
**Figura 4.** (A) Carbono detectado no mapeamento do Arenito Itararé tratado com H1; (B) Arenito Itararé tratado com H1 mostrando aspecto reticulado; (C) Arenito Itararé tratado com H1 apresentando filme fibroso sobre o cristal de quartzo; (D) detalhe do filme fibroso do Arenito Itararé tratado com H1.



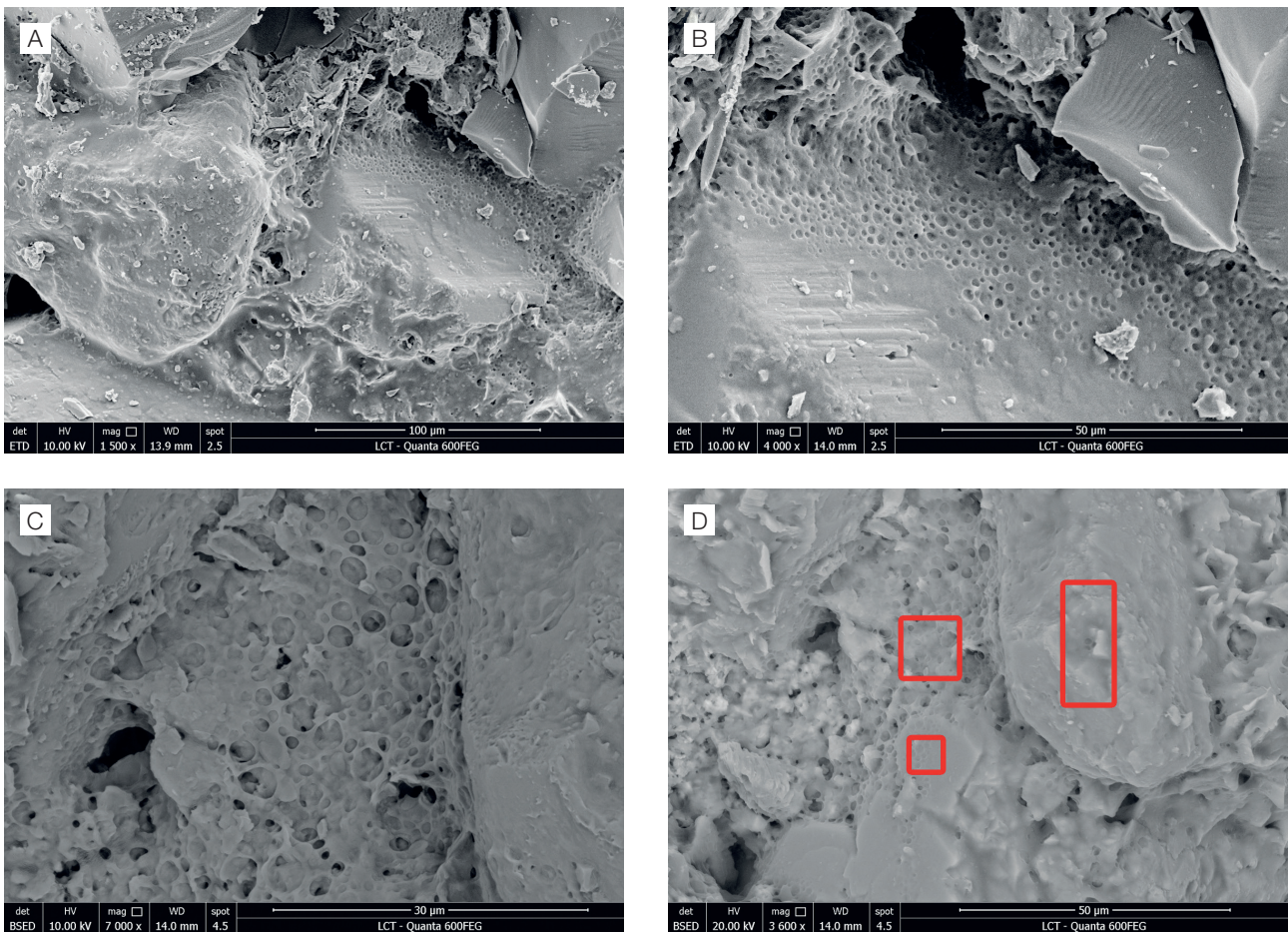
**Figura 5.** Espectro EDS (espectroscopia de energia dispersiva) do Arenito Itararé tratado com H1.



**Figura 6.** (A) Arenito Itararé tratado com H2 apresentando um filme recobrendo os grãos; (B) Arenito Itararé recoberto com H2 apresentando um filme com aspecto irregular; (C) Arenito Itararé recoberto com H2 apresentando um filme com aspecto irregular em maior aumento; (D) localização do EDS em imagem de elétrons retroespalhados no Arenito Itararé recoberto com H2.



**Figura 7.** Espectro EDS do Arenito Itararé tratado com H<sub>2</sub>, mostrando grande quantidade de silício e oxigênio.



**Figura 8.** (A) Arenito Itararé tratado com AG mostrando produto cobrindo grãos; (B) Arenito Itararé tratado com AG mostrando produto formando marcas de bolhas secas; (C) Arenito Itararé tratado com AG mostrando marcas de bolhas em maior aumento; (D) Arenito Itararé tratado com AG mostrando as áreas de mapeamento.



## Porosimetria de mercúrio

O corpo de prova fresco apresentou a distribuição de poros em 0,01, 1 e 10  $\mu\text{m}$ , porosidade de 5,8% e intrusão cumulativa de 0,02 mL/g (Figura 10A).

O H1 eliminou os poros menores que 0,01  $\mu\text{m}$ . A porosidade total diminuiu para 4,1% e a intrusão cumulativa manteve-se em 0,02 mL/g (Figura 10B).

O corpo de prova tratado com H2 apresentou diminuição na quantidade de poros de 0,01 e 1  $\mu\text{m}$  e aumento dos poros de 10  $\mu\text{m}$ . A porosidade foi de 5,5% e a intrusão cumulativa, de 0,02 mL/g (Figura 10C); ambas bem semelhantes ao corpo de prova fresco.

O corpo de prova em que foi aplicado o AG apresentou eliminação dos poros menores que 0,01  $\mu\text{m}$ , aumento dos poros de 10  $\mu\text{m}$  e manutenção dos poros de 1  $\mu\text{m}$ . A porosidade ficou em 5,4% e a intrusão cumulativa, em 0,02 mL/g (Figura 10D); ambas bem semelhantes aos valores apresentados pela rocha fresca.

## Velocidade de ondas ultrassônicas e ciclos de saturação e secagem

Alguns corpos de prova foram intemperizados artificialmente por aquecimento a 300°C, conforme metodologia descrita anteriormente. Após o aquecimento houve diminuição da velocidade, o que poderia ser explicado pelo provável microfissuramento da rocha (Figura 11). No entanto, os corpos de prova ficaram avermelhados e sua porosidade diminuiu, mostrando que poderia ter ocorrido a recristalização dos argilominerais,

além da modificação no sistema poroso. Com a aplicação dos produtos, a velocidade aumentou e os valores assemelharam-se aos valores do corpo de prova fresco, o que poderia ser explicado pelo preenchimento das fissuras pelos produtos aplicados. O corpo de prova com AG apresentou velocidade superior ao corpo de prova fresco, o que poderia indicar preenchimento de poros, além do preenchimento de fissuras.

Após os ciclos de saturação e secagem, a velocidade praticamente não se alterou, indicando que os produtos não se deterioraram com água.

O H2 é vendido pelo fabricante como hidrofugante e consolidante. No entanto, o aumento da velocidade de ondas ultrassônicas, que denota o aumento da coesão entre os grãos, ou seja, consolidação, foi bem próximo ao apresentado pelo H1, que não é vendido como consolidante.

## Espectrofotometria

De forma geral, os hidrofugantes modificaram pouco a coloração da rocha, apresentando pequeno escurecimento, bem como tons mais verdes e azuis para H1 e tons mais vermelhos e amarelos para H2 (Figura 12). O AG alterou mais a cor da superfície (Figura 13), apresentando escurecimento, com a diminuição do  $L^*$ , e tons mais vermelhos e amarelos, com aumento de  $a^*$  e  $b^*$ . Mesmo a olho nu, essa alteração foi perceptível.

## Profundidade de penetração

Os maiores valores de profundidade de penetração (Figura 14) foram encontrados utilizando a polpa, o H2 penetra

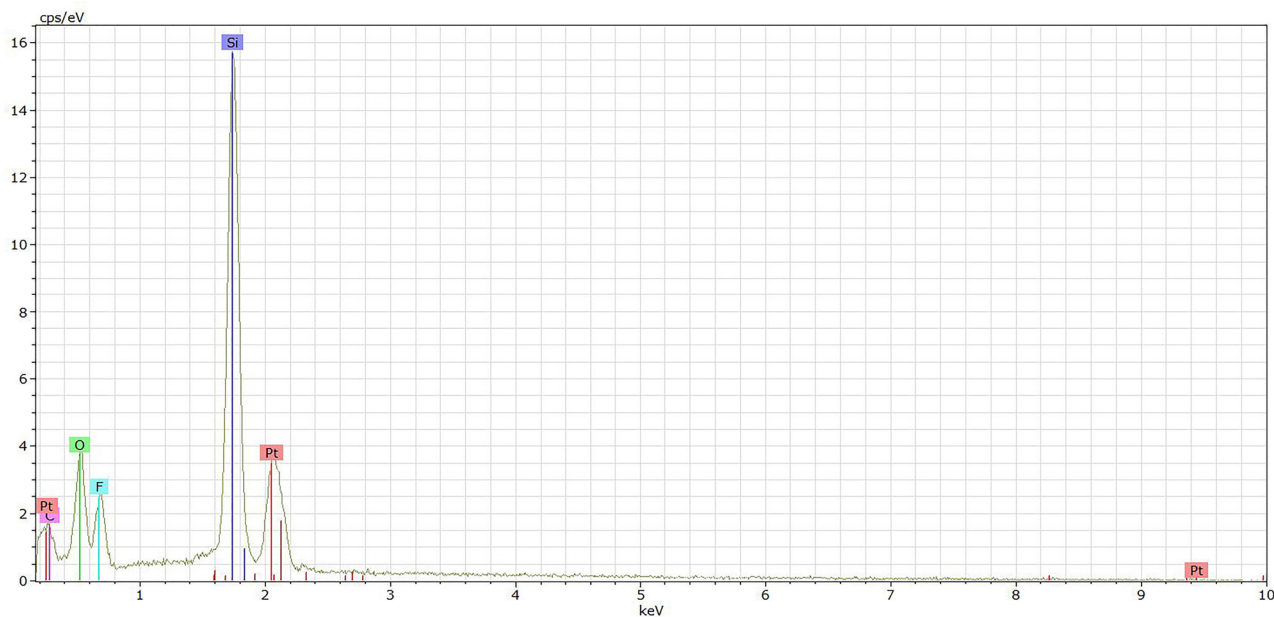


Figura 9. Espectro EDS qualitativo do Arenito Itararé tratado com AG.

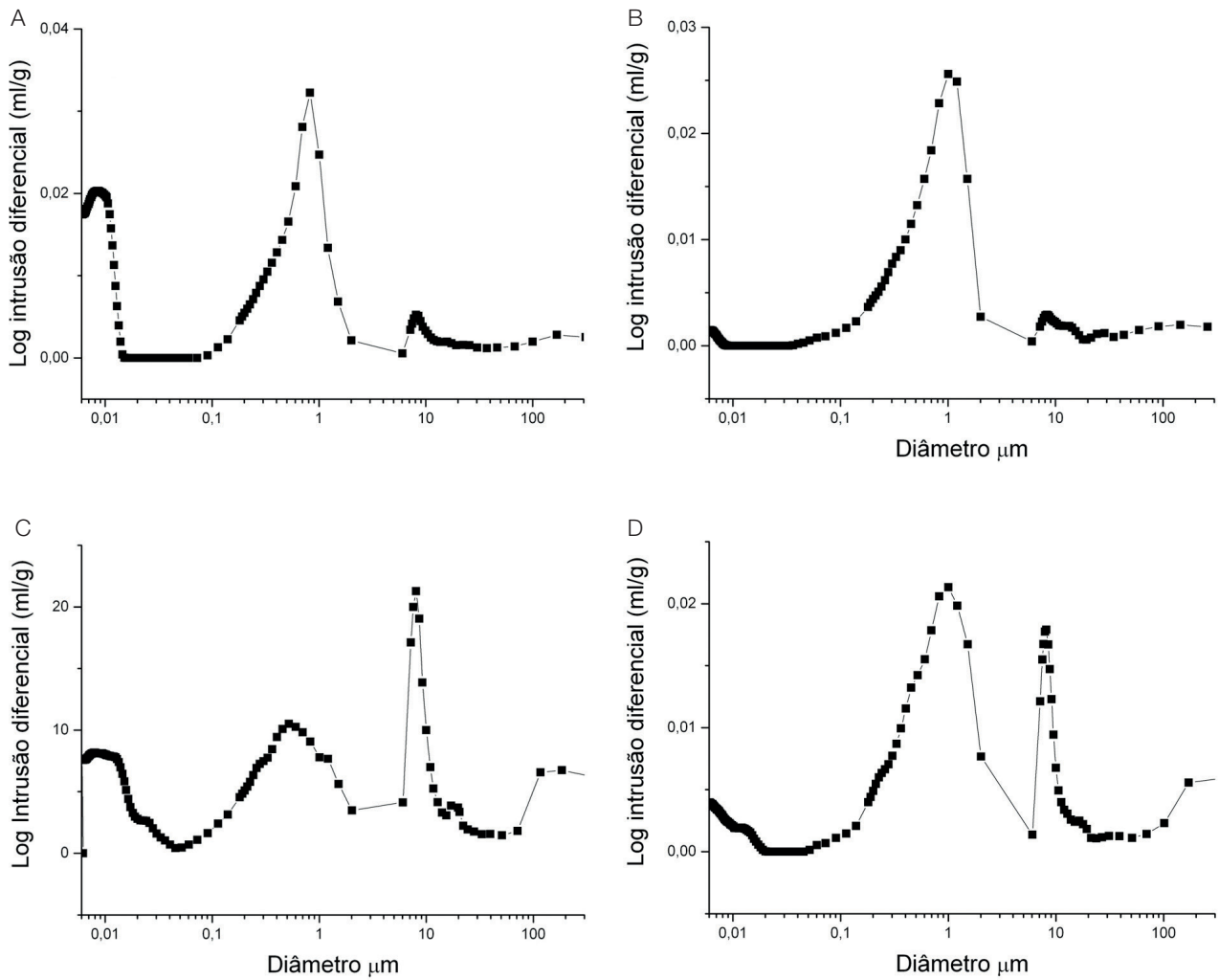


Figura 10. Porosimetria de mercúrio para o corpo de prova fresco (A) e tratado com H1 (B), H2 (C) e AG (D).

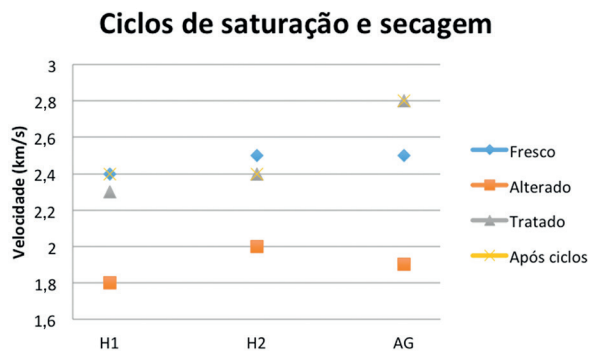


Figura 11. Velocidade de ondas ultrassônicas nos corpos de prova fresco, alterado por aquecimento, tratado e após os ciclos de saturação e secagem.

mais (Tabela 3). O AG não foi ensaiado, pois trata-se de um protetor de superfície, não sendo necessário que penetre em profundidade.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Após o tratamento com hidrofugantes e *antigrffiti* no Arenito Itararé, constituinte da fachada do Theatro Municipal de São Paulo, é apresentada aqui a discussão sobre a eficácia da aplicação desses produtos.

No ensaio de capilaridade todos os produtos apresentaram redução desse parâmetro, inclusive o AG, como já era esperado com a aplicação de produtos hidrofugantes.

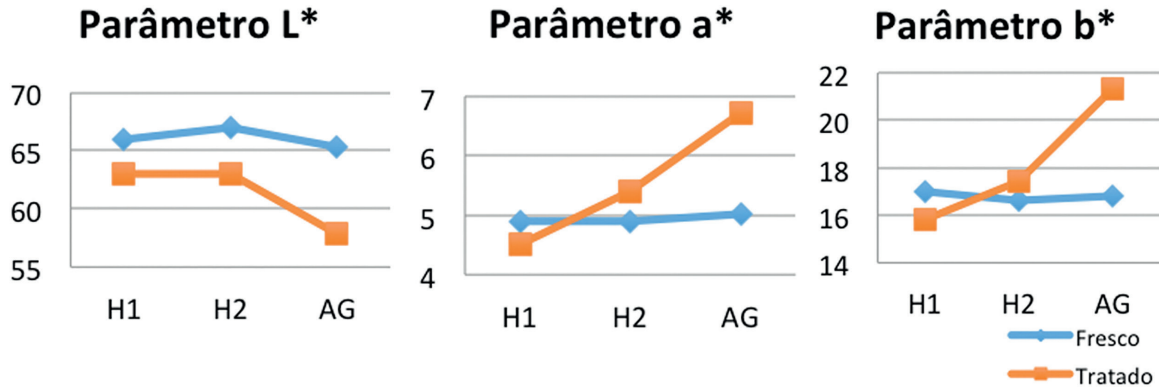


Figura 12. Variação colorimétrica para o Arenito Itararé tratado com H1, H2 e AG.

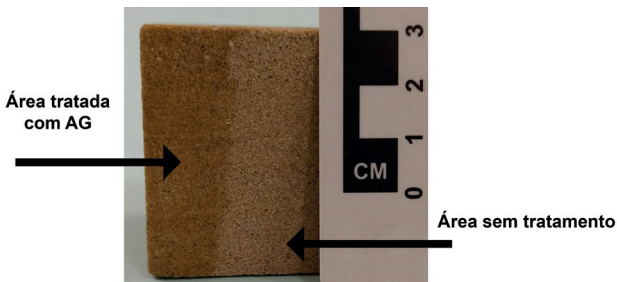


Figura 13. Diferença de cor entre a área tratada com AG (após secagem) e a área sem tratamento.



Figura 14. Área úmida medida para verificar a profundidade de penetração dos hidrofugantes.

Tabela 3. Profundidade de penetração com as três técnicas (mm).

Tratamento	Spray	Pincel	Polpa
H2	2,9	3,1	10,3
H1	3,8	3,5	7,8

Esse comportamento também foi observado no ensaio com o tubo de Karsten.

No ensaio de medição do ângulo de contato, todos os produtos se mostraram hidrofóbicos, pois apresentaram ângulos maiores que 90°. A maior hidrofobicidade foi dada pelo AG, com ângulo de contato de 120°, seguida por H1 (106°) e H2 (99°).

Observando-se ao MEV os corpos de prova tratados, notou-se que todos os produtos conseguem cobrir todos os grãos. No corpo de prova tratado com H1 foi observada uma camada de aspecto reticulado. O carbono foi detectado, o que denota uma polimerização incompleta do produto. Na observação do corpo de prova tratado com H2, notou-se uma camada irregular recobrendo os grãos, de modo que não foi possível determinar visualmente quais eram os minerais subjacentes. O tratamento com AG formou uma camada com aspecto de bolhas secas.

Quanto à porosidade, o H1 diminuiu sensivelmente esse parâmetro, enquanto o H2 e o AG apresentaram pequena redução. Todos os produtos diminuem a quantidade dos poros menores que 10 nm, e H2 e AG aumentam a quantidade dos poros maiores. Percebe-se, assim, que há uma variação na distribuição do tamanho dos poros. Vale ressaltar que o Arenito Itararé tem, intrinsicamente, uma variação grande na distribuição dos tamanhos dos poros devido a sua granulometria variada de areia fina a grossa.

Todos os produtos promoveram aumento de velocidade de ondas ultrassônicas, sendo que o AG foi o que mais aumentou esse parâmetro, deixando-o maior do que o encontrado na rocha fresca. O H1 e o H2 aumentaram a velocidade, deixando-a bem próxima do valor encontrado na rocha fresca. O aumento da velocidade dá-se provavelmente porque há preenchimento de microfissuras.

Os ciclos de saturação e secagem não exerceram influência nos produtos aplicados, ratificando sua resistência à água.

Os hidrofugantes alteraram pouco a cor da rocha, com pequeno escurecimento. O AG modificou mais a cor, deixando a rocha mais amarelada e visivelmente mais escura.

Quanto à profundidade de penetração, ela variou bastante dependendo do tipo de técnica utilizada. A maior

profundidade de penetração alcançada foi encontrada com a aplicação com polpa de celulose. Nesse método, o H2 foi o hidrofugante que penetrou mais profundamente. Como o AG não tem necessidade de penetrar na rocha, mas sim formar apenas uma camada protetora, não foi ensaiado.

É importante mencionar que essas considerações referem-se aos dados obtidos ou logo após ou em curto prazo depois da aplicação dos produtos, não permitindo extrapolar o resultado com o passar do tempo, devido à própria deterioração ou à vida útil do produto.

Como um dos parâmetros mais importantes é a porosidade, para o Arenito Itararé, entre os produtos testados, o H2 é o mais recomendado, apesar do aumento da quantidade dos poros maiores. O H1 não é indicado, pois diminui a quantidade dos poros pequenos, dificultando a troca de vapor, o que pode gerar deslocamentos de grandes áreas e perdas irreversíveis. O AG apresenta o mesmo problema do H1, além de modificar muito a cor da rocha.

O Theatro Municipal de São Paulo tem grande importância para a cidade e qualquer produto ou procedimento a ele aplicado deve ser exaustivamente testado e avaliado, sempre à luz das cartas patrimoniais e respeitando os aspectos materiais e históricos desse ícone do patrimônio paulistano.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (Fapesp), a concessão de bolsa de doutorado para a primeira autora (Processo 2012/24067-4) e auxílio à pesquisa (Processo 2015/10858-8). A Evonik Industries (Luiz Araujo) e Eduardo Spagnuolo, o fornecimento de amostra dos produtos para a realização dos ensaios.

## REFERÊNCIAS

- Ashurst, N., Chapman, S., MacDonald, S., Butlin, R., Murry, M. (2002). An investigation of sacrificial graffiti barriers for historic masonry. In: J. Fidler (Ed.), *Stone – Stone building materials, construction and associated component systems: their decay and treatment* (45-58). Londres: James and James. (English Heritage Research Transactions, 2).
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). (2012). *NBR 9779: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade*. Rio de Janeiro: ABNT, 7 p.
- Banerjee, S., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C. (2015). Self-Cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 396-428. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>
- British Standards. (1999). *BS EN 1925: Natural stone test methods – Determination of water absorption coefficient by capillarity*. Bruxelas: British Standards, 10 p.
- Del Lama, E. A. (2006). Geologia e herança cultural. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2), 379-381. <http://doi.org/10.25249/0375-7536.2006362379381>
- Del Lama, E. A. (2015). Educação Patrimonial e Geoconservação. In: D. D. L. C. Bacci (Ed.), *Geociências e Educação Ambiental* (356-402). Curitiba: Ponto Vital.
- Del Lama, E. A., Dehira, L. K., Reys, A. C. (2009). Visão geológica dos monumentos da cidade de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 39(3), 409-420. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2009394409420>
- Del Lama, E. A., Szabó, G. A. J., Dehira, L. K., Kihara, Y. (2008). Impacto do Intemperismo no Arenito de Revestimento do Teatro Municipal de São Paulo. *Geologia USP. Série Científica*, 8(1), 75-86. <https://doi.org/10.5327/Z1519-874X2008000100006>
- English Heritage. (1999). *Graffiti on historic buildings and monuments – Methods of removal and prevention*. Technical advice note. Disponível em: <<https://historicengland.org.uk/images-books/publications/graffiti-on-historic-buildings-and-monuments/>>. Acesso em: 23 jan. 2015.
- Ferri, L., Lottici, P. P., Lorenzi, A., Montenero, A., Salvioli-Mariani, E. (2011). Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), 356-363. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.006>
- Franzoni, E., Sassoni, E., Graziani, G. (2014). Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *Journal of Cultural Heritage*, 16(2), 173-184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2014.05.009>
- Franzoni, E., Sassoni, E., Scherer, G. W., Naidu, S. (2013). Artificial weathering of stone by heating. *Journal of Cultural Heritage*, 14(3 Supl.), e85-e93. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.026>
- Garlei, A., Garcia, O., Riedl, M., Vanhellmond, I., Suput, J. S., Santarelli, M. L., Rodríguez-Maribona, I., Müller, U. (2008). Performance and durability of a new antigraffiti system for cultural heritage – The EC Project Graffitiage. *11<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, v. II, 889-896. Torun.

- International Council on Monuments and Sites (ICOMOS). (2008). *Illustrated glossary on stone deterioration patterns*. Champigny/Marne: ICOMOS. Disponível em: <[http://www.international.icomos.org/publications/monuments\\_and\\_sites/15/pdf/Monuments\\_and\\_Sites\\_15\\_ISCS\\_Glossary\\_Stone.pdf](http://www.international.icomos.org/publications/monuments_and_sites/15/pdf/Monuments_and_Sites_15_ISCS_Glossary_Stone.pdf)>. Acesso em: 20 ago. 2015.
- Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Kolinkeová, B., Panayiotou, C. (2009a). Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets. *Applied Physics A*, 97(2), 351-360. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5233-z>
- Manoudis, P. N., Tsakalof, A., Karapanagiotis, I., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C. (2009b). Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surface & Coatings Technology*, 203(10-11), 1322-1328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.041>
- Oliveira, E. C., Pessoa, E. C., Fontaneta, G. T., Soares, L. C. R., Boggiani P. C. (2005). Pesquisa Geológica no morro de Araçoiaba, Capacitação e Treinamento Geológico dos Monitores da Floresta Nacional de Ipanema, Município de Iperó, SP. São Paulo: Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária, Universidade de São Paulo/Geo Júnior – Empresa Júnior de Geologia da USP, 37 p.
- Peruzzi, R., Poli, T., Toniolo, L. (2003). The experimental test for the evaluation of protective treatments: critical survey of the capillary absorption index. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3), 251-254. [http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074\(03\)00050-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00050-5)
- Poli, T., Toniolo, L., Chiantore, O. (2004). The protection of different Italian marbles with two partially fluorinated acrylic copolymers. *Applied Physics A*, 79(2), 347-351. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2530-4>
- Reys, A. C., Del Lama, E. A., Dehira, L. K. (2008). Monumentos da cidade de São Paulo: formas de alteração e conservação. *Revista CPC (Centro de Preservação Cultural-USP)*, (5), 93-122. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/cpc/article/view/15618>>. Acesso em: 19 jan. 2018. <https://doi.org/10.11606/issn.1980-4466.v0i5p93-122>
- Rizzarelli, P., La Rosa, C., Torrisi, A. (2001). Testing a fluorinated compound as a protective material for calcarenite. *Journal of Cultural Heritage*, 2, 55-62.
- Salveti, R. A. P. (2005). *Sistemas deposicionais e paleogeografia do subgrupo Itararé (neopaleozóico da Bacia do Paraná), na região entre Itu e Indaiatuba, SP*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. <https://doi.org/10.11606/D.44.2005.tde-22102015-095327>
- Sassoni, E., Franzoni, E., Scherer, G. W., Naidu, S. (2012). Consolidation of a porous limestone by means of a new treatment based on hydroxyapatite. *12<sup>th</sup> International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University*, 10-19. Nova York.
- Sassoni, E., Naidu, S., Scherer, G. W. (2011). The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), 346-355. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.005>
- Tsakalof, A., Manoudis, P., Karapanagiotis, I., Chryssolulakis, I., Panayiotou, C. (2007). Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments. *Journal of Cultural Heritage*, 8(1), 69-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2006.06.007>