

Estudos preliminares para consolidação de suportes com pintura mural: síntese e caracterização de nanocais

Penka I. Girginova^{1,2,*}, Cristina Galacho^{1,3,4}, José Mirão^{1,3,5}, Rosário Veiga², António Santos Silva², António Candeias^{1,3,4}

¹ Laboratório Hercules, Universidade de Évora, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora, Portugal

² Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. do Brasil 101, 1700-066 Lisboa, Portugal

³ IIFA, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva, Apart. 94, 7002-554 Évora, Portugal

⁴ Departamento de Química da ECT, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora, Portugal

⁵ Departamento de Geociências, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora, Portugal

*penka@uevora.pt

Resumo

Neste trabalho apresentam-se os resultados da síntese e da caracterização de nano-materiais de hidróxido de cálcio e de hidróxido de magnésio visando a sua aplicação como consolidantes de suportes com pintura mural. Este estudo preliminar constitui a etapa inicial de um projeto em curso e que tem como principal objetivo o desenvolvimento de novas estratégias de síntese de nano-materiais inovadores para conservação e restauro de revestimentos antigos.

Palavras-chave

Nano-materiais
Hidróxido de cálcio
Hidróxido de magnésio
Caracterização

Preliminary studies of consolidation of wall paintings:
synthesis and characterisation of nanolime

Abstract

In this publication, we report the synthesis and characterization of calcium and magnesium hydroxides nanoparticles for consolidation of mural paintings. Some preliminary results are discussed. This research is the initial part of our ongoing project which aims to develop new synthetic strategies towards novel and innovative materials for preservation and restoration of old renders.

Keywords

Nanomaterials
Calcium hydroxide
Magnesium hydroxide
Characterization

Introdução

A preservação do Património é uma das mais nobres missões cometidas às sociedades contemporâneas. Conservando o legado e as manifestações do pensamento criativo produzidos nas mais diversas épocas e recorrendo aos mais distintos suportes, as comunidades mantêm vivos os elos com o passado e (re)elaboram permanentemente a sua identidade colectiva.

Direção-Geral do Património Cultural

Durante a última década têm sido publicados diversos trabalhos científicos que evidenciam que a utilização de nano-materiais na consolidação de suportes com pintura mural [1] é uma alternativa viável aos consolidantes tradicionais, inorgânicos e orgânicos, os quais apresentam várias limitações como, por exemplo, baixa solubilidade, toxicidade, preço, escassez, dificuldade de aplicação e, em alguns casos, baixa compatibilidade com os próprios suportes, como por exemplo, soluções aquosas de cal (*lime water* e *lime milk*) [2] e revestimentos poliméricos [1,3-4]. Importa referir que as intervenções de conservação e restauro realizadas com materiais pouco compatíveis podem originar danos mais graves do que os existentes prejudicando, desta forma, o património e ameaçando o seu valor histórico e cultural.

O presente trabalho apresenta os procedimentos e resultados obtidos na síntese de nano-materiais de hidróxido de cálcio e de hidróxido de magnésio. Foi estudada a influência de alguns dos parâmetros de síntese, nomeadamente, tipo de atmosfera, temperatura e concentração de reagentes, nas propriedades morfológicas e estruturais desses materiais, recorrendo à difração de raios X (DRX) e à microscopia eletrónica de varrimento acoplada com microanálise de raios X (MEV).

Tabela 1

Resumo das principais condições de síntese usadas.

Amostra	Atmosfera	Temperatura / °C	[CaCl ₂] ou [MgCl ₂] / mol·dm ⁻³	[NaOH] / mol·dm ⁻³
Ca(OH) ₂ -Ar-Tamb-0.4-0.8	Ar	23	0,4	0,8
Ca(OH) ₂ -Ar-T60-0.4-0.8	Ar	60	0,4	0,8
Ca(OH) ₂ -Ar-T90-0.4-0.8	Ar	90	0,4	0,8
Ca(OH) ₂ -N ₂ -Tamb-0.4-0.8	Azoto	23	0,4	0,8
Ca(OH) ₂ -N ₂ -T60-0.4-0.8	Azoto	60	0,4	0,8
Ca(OH) ₂ -N ₂ -T60-0.2-0.4	Azoto	60	0,2	0,4
Ca(OH) ₂ -N ₂ -T90-0.4-0.8	Azoto	90	0,4	0,8
Ca(OH) ₂ -N ₂ -T90-0.2-0.4	Azoto	90	0,2	0,4
Mg(OH) ₂ -Ar-T60	Ar	60	0,4	0,8
Mg(OH) ₂ -Ar-T90	Ar	90	0,4	0,8
Mg(OH) ₂ -N ₂ -T60	Azoto	60	0,4	0,8
Mg(OH) ₂ -N ₂ -T90	Azoto	90	0,4	0,8

As fases seguintes deste trabalho consistirão na avaliação da eficácia dos consolidantes sintetizados, que envolverá numa primeira etapa a sua aplicação em laboratório em substratos de argamassas de cal e, posteriormente, em painéis *in situ*.

Procedimento experimental

Reagentes

Foram usados cloreto de cálcio (Sigma Aldrich), cloreto de magnésio (Alfa Aesar) e hidróxido de sódio (Eka) de grau p.a. e sem purificação adicional. Na preparação das soluções e lavagem das amostras foi utilizada água Milli-Q do tipo I.

Síntese

Os nano-materiais de hidróxido de cálcio e de hidróxido de magnésio foram preparados com base no procedimento descrito por Baglioni [5-6]. Os parâmetros experimentais estudados foram a atmosfera de síntese (ar e azoto), a temperatura (23, 60 e 90 °C) e a concentração dos reagentes iniciais (soluções sobressaturadas). Na Tabela 1 apresenta-se a designação das amostras preparadas, assim como o resumo das principais condições de síntese usadas.

Caracterização microestrutural e morfológica

As amostras foram caracterizadas recorrendo às técnicas de difração de raios X (Bruker, Discover) e de microscopia eletrónica de varrimento (Hitachi 3700N)

acoplada a espectroscopia de raios X dispersiva de energia (Bruker Xflash 5010SDD).

Resultados e discussão

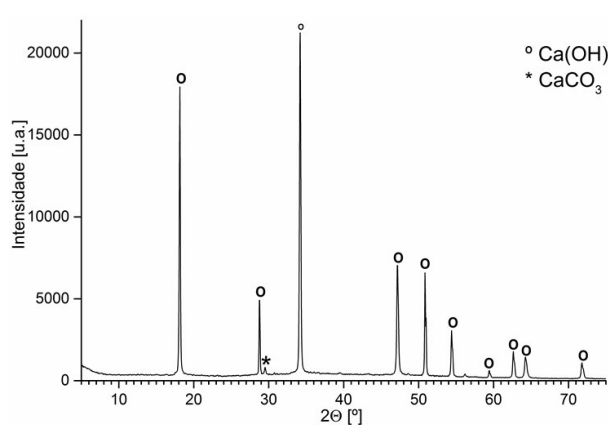
Os difratogramas das amostras de Ca(OH)_2 são característicos deste tipo de materiais, permitindo inferir a presença das fases cristalinas de hidróxido de cálcio, como componente maioritário, e de carbonato de cálcio como componente minoritário. A determinação dos valores da razão $I_{\text{CaCO}_3}/I_{\text{Ca(OH)}_2}$, onde I_{CaCO_3} e $I_{\text{Ca(OH)}_2}$ são, respectivamente, as intensidades máximas dos picos principais de cada uma dessas fases cristalinas, permitiu avaliar a influência das condições de síntese no grau de carbonatação. As amostras preparadas ao ar apresentam, na generalidade e como esperado, um grau de carbonatação (5-12 %) superior ao das amostras preparadas em atmosfera inerte (2-6 %).

Constatou-se que os valores da razão $I_{\text{CaCO}_3}/I_{\text{Ca(OH)}_2}$ obtidos para cada uma das amostras, recém

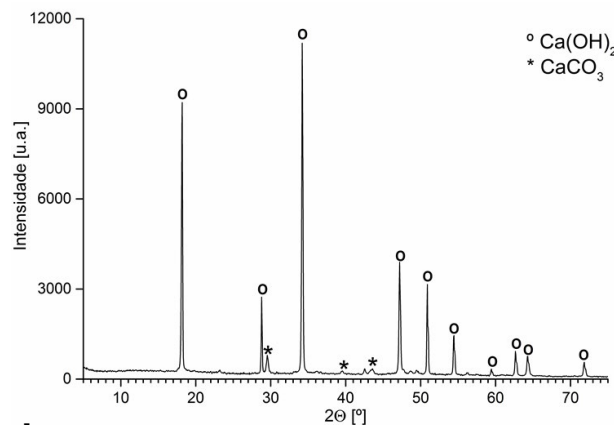
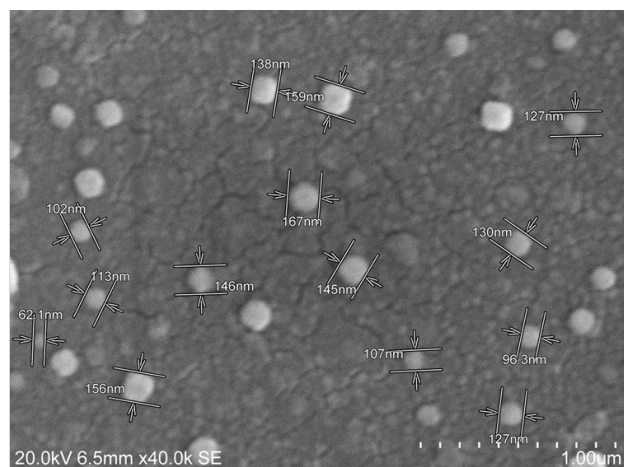
preparada e após 1, 2 e 3 meses de armazenamento, em sistema fechado (frascos de polipropileno tapados) sob atmosfera normal, são aproximadamente constantes o que revela que as mesmas são estáveis no período de tempo considerado. Os restantes parâmetros de síntese ensaiados, nomeadamente, temperatura de síntese e concentração inicial das soluções reagentes, demonstraram não influenciar de forma significativa a composição dos materiais preparados.

Analogamente os difratogramas das amostras de Mg(OH)_2 permitem inferir a presença de hidróxido de magnésio como principal fase cristalina. Em algumas amostras foi ainda possível identificar a presença de NaCl decorrente, provavelmente, de insuficiente lavagem. Os restantes parâmetros de síntese estudados também demonstraram não influenciar, de forma significativa, a composição destes materiais.

Os resultados de MEV mostram que as amostras de Ca(OH)_2 e de Mg(OH)_2 preparadas sob atmosfera inerte apresentam partículas com uma morfologia melhor definida do que as sintetizadas ao ar. As amostras de Ca(OH)_2 apresentam a formação de partículas predominantemente hexagonais, Ca(OH)_2 , de distância



a



b

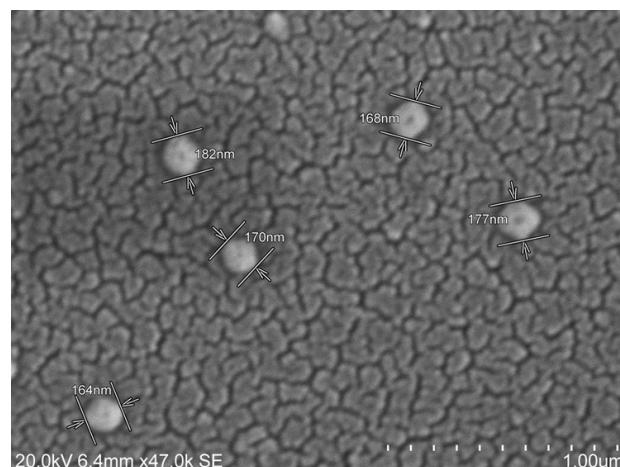


Figura 1. Difratogramas de raios X e imagens de MEV obtidos nas amostras: a) $\text{Ca(OH)}_2\text{-N}_2\text{-T60-0.4-0.8}$ e b) $\text{Ca(OH)}_2\text{-N}_2\text{-T90-0.2-0.4}$.

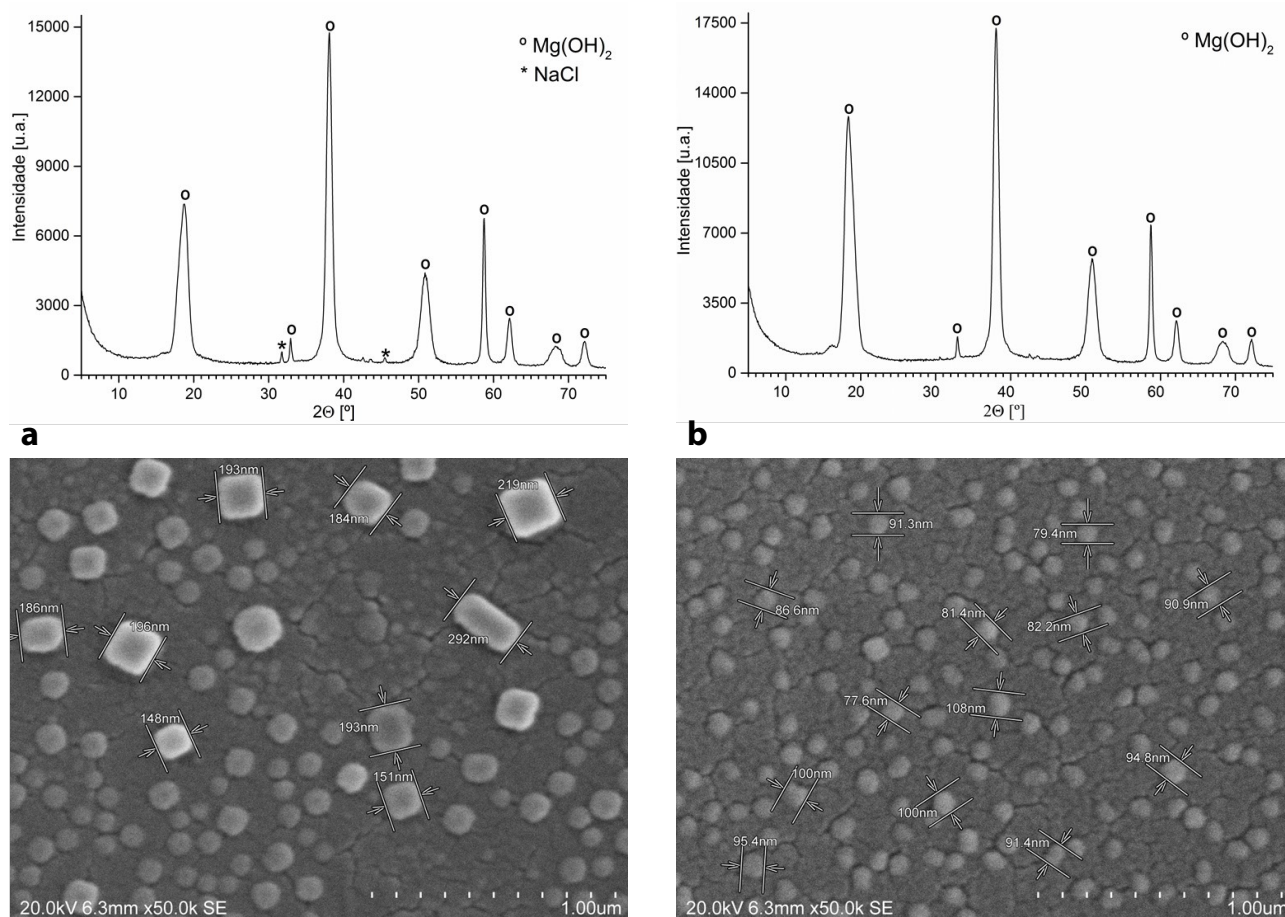


Figura 2. Difractogramas de raios X e imagens de MEV obtidos para as amostras: a) $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-N}_2\text{-T60-0.4-0.8}$ e b) $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-N}_2\text{-T90-0.4-0.8}$.

média entre lados de ~ 109 nm, e minoritariamente romboédricas, CaCO_3 , de diagonal média de ~ 205 nm (Figura 1).

Em termos das amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, preparadas sob atmosfera de azoto a 60 e 90 °C, foram detetadas partículas isoladas e de morfologia mais uniforme do que as de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O diâmetro médio das partículas da amostra $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-N}_2\text{-T90}$ é de ~ 101 nm (77-158 nm), tendo estas uma morfologia esférica e com dimensão inferior à da amostra $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-N}_2\text{-T60}$, cuja morfologia é retangular e cujo lado maior médio é de ~ 136 nm (97-219 nm).

A título exemplificativo apresentam-se nas Figuras 1 e 2 os difratogramas e as imagens de MEV obtidos, respetivamente, para as amostras de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Os resultados obtidos não permitem concluir, de forma clara, acerca da influência da temperatura de síntese e/ou da concentração inicial das soluções reagentes na forma e tamanho das nano partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. No entanto, com base nos resultados obtidos com as amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, foi selecionada a atmosfera de azoto e as temperaturas de 60 e 90 °C como condições de síntese preferenciais.

Considerações finais

O estudo realizado demonstrou que as diferentes condições de síntese não influenciaram, de forma significativa, a composição dos materiais preparados, dado que todas amostras apresentam cristalinidade e são fundamentalmente constituídas por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Nas amostras de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi ainda inferida a presença de CaCO_3 como fase minoritária, com maior expressão nas amostras preparadas em atmosfera normal. Por sua vez a preparação das amostras de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sob atmosfera de azoto e a temperaturas superiores à ambiente (23 °C) permitiu a obtenção de materiais constituídos por partículas de menor dimensão e com uma morfologia melhor definida.

Os dois nano-materiais sintetizados permitem o seu emprego como consolidante em suportes de cal cálcica ou magnésiana, o que permitirá uma abordagem adaptada caso a caso.

Agradecimentos

P. G. agradece à FCT (Portugal) pela bolsa com a referência SFRH/BPD/97692/2013.

Referências

- Chelazzi, D.; Poggi, G.; Jaidar, Y.; Toccafondi, N.; Giorgi, R.; Baglioni, P., 'Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials', *Journal of Colloid and Interface Science* **392** (2013) 42-42, doi:10.1016/j.jcis.2012.09.069.
- Daniele, V.; Taglieri, G.; Quaresima, R., 'The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonation process', *Journal of Cultural Heritage* **9** (2008) 294-301, doi:10.1016/j.culher.2007.10.007.
- Borsoi, G.; Tavares, M.; Veiga, R.; Silva, A. S., 'Microstructural characterization of consolidant products for historical renders: an innovative nanostructured lime dispersion and a more traditional ethyl silicate limewater solution', *Microscopy and Microanalysis* **18** (2012) 1181-1189, doi:10.1017/S1431927612001341.
- Valadas, S.; Candeias, A.; Dias, C.; Schiavon, N.; Cotovio, M.; Pestana, J.; Gil, M.; Mirão, J., 'A multi-analytical study of the 15th century mural paintings of the Batalha Monastery (Portugal) in view of their conservation', *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **113** (4) (2013) 989-998, doi:10.1007/s00339-013-7727-y.
- Ambrosi, M.; Dei, L.; Giorgi, R.; Neto, C.; Baglioni, P., 'Colloidal particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: properties and applications to restoration of frescoes', *Langmuir* **17** (2001) 4251-4255, doi:10.1021/la010269b.
- Giorgi, R.; Bozzi, C.; Dei, L.; Gabbiani, C.; Ninham, B. W.; Baglioni, P., 'Nanoparticles of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: synthesis and application to paper conservation', *Langmuir* **21** (2005) 8495-8501, doi:10.1021/la050564m.

Recebido: 2015-12-28

Aceite: 2016-04-08

Online: 2016-04-18



Licenciado sob uma Licença Creative Commons
Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.
Para ver uma cópia desta licença, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt>.