

Notas sobre caracterização da estrutura porosa de materiais

Manuela Brotas de Carvalho

Departamento de Química e Bioquímica,

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

mbrotas@fc.ul.pt

No estudo do comportamento de materiais, para além das propriedades do próprio material, composição da massa e composição e propriedades químicas das superfícies, a estrutura porosa deve ter-se sempre em conta, nomeadamente quando estão em causa processos de deterioração por acção de factores ambientais agressivos.

Nestes processos, a presença da água, que é indispensável a qualquer acção química ou biológica, é, naturalmente, favorecida pela natureza e porosidade das superfícies. Com efeito, na maioria dos materiais de construção, nomeadamente pedra, argamassas ou tijolos, compostos de cristais de carbonatos, silicatos, aluminatos ou óxidos ou outros materiais amorfos, as superfícies são ricas em oxigénio e, conseqüentemente, são hidrófilas [1]. As forças com que são atraídas para a superfície as moléculas de água dependem, porém, da existência de cavidades superficiais (que se designam por poros), e são tanto mais intensas quanto menor for a distancia entre as paredes dessas cavidades. Deste modo pode originar-se uma força de sucção que dá origem a um complexo movimento das moléculas de água entre os poros da superfície. Em certos materiais, com estruturas microporosas permanentes ou induzidas, estas moléculas de água têm acesso à totalidade do material, e são, com muita frequência, responsáveis pela degradação das rochas dos monumentos face à meteorização [2].

Noutros casos a situação é bem diferente, quando os materiais são constituídos por óleos minerais, betumes, resinas sintéticas ou naturais, e são compostos principalmente por carbono e hidrogénio. Em condições normais, quando na superfície não existem grupos activos, isto é com átomos muito electronegativos, estas

substâncias, hidrófobas, não atraem moléculas de água, embora possam ter uma maior ou menor apetência por moléculas com menos polaridade do que as moléculas de água, o que também depende da sua estrutura superficial ser mais ou menos rugosa.

Na descrição dos aspectos físicos das superfícies, a caracterização da porosidade adquire pois um papel fundamental e, neste âmbito, os conceitos de “área específica”, “volume poroso total” e “distribuição de volume de poros” são de grande utilidade e de uso muito generalizado. Assim, e sempre que se pretende uma descrição mais quantitativa da porosidade de um material, recorre-se, isolada ou simultaneamente, a parâmetros, que derivam daqueles conceitos, ainda que sejam definidos de uma forma um tanto arbitraria, ocasionalmente por uma via mais experimental do que teórica, e que depende do tipo de material, dos métodos experimentais disponíveis e ainda do contexto científico que está em causa.

Em primeiro lugar é conveniente ter presente que entre área específica e o volume total de poros não há uma relação directa e que, de uma maneira geral, as substâncias com uma estrutura de poros mais largos (classificadas como macroporosas) apresentam um grande volume total de poros e uma diminuta área específica. Pelo contrário, as substâncias com poros muito estreitos (classificadas como microporosas), possuem, na mais parte dos casos, elevadas áreas específicas, independentemente de se apresentarem, ou não, finamente divididas.

Por outro lado é interessante salientar que, embora seja universalmente aceite a classificação de poros estabelecida

pela IUPAC segundo a sua largura equivalente, d , (microporos: $d < 2$ nm ; mesoporos: 2 nm $< d < 50$ nm e macroporos: $d > 50$ nm), em certos contextos científicos, e, nomeadamente, em estudos sobre materiais arqueológicos, é corrente designar por microporos as cavidades com diâmetro muito superior a 2 nm, por exemplo todos os poros com diâmetro inferior a 5 μ m (5000 nm) [3].

Esta falta de uniformidade de padrões internacionalmente aceites, tanto em relação à nomenclatura, como a procedimentos experimentais de referência, tem sido reconhecida por certos autores, nomeadamente no estudo da conservação da pedra [4]. As diversas definições de microporosidade, por exemplo, podem, com efeito, dar origem a conclusões menos correctas e dificultar o aproveitamento dos dados registados na bibliografia.

O modo mais geral de estimar a área específica de um sólido é através da adsorção física de gases, usando-se em geral, como método padrão, a adsorção de azoto à temperatura de ebulição deste gás, 77 K. A área específica assim determinada, correntemente designada por “área BET” (dado que a análise dos dados experimentais é feita com a equação BET), traduz a totalidade da superfície a que a molécula de N₂, com cerca de 0.35 nm de diâmetro crítico, tem acesso.

Para além da estimativa da área específica, a análise da isotérmica experimental de adsorção de N₂ a 77 K, desde que esta seja definida num intervalo extenso de pressões relativas, respectivamente a baixas e altas pressões, permite, mediante diversos modelos de adsorção gás/sólido, obter estimativas, no primeiro caso, do volume de microporos (poros com $d < 2$ nm) e, no segundo caso, do volume total de poros (micro+meso+macroporos) e ainda da curva de distribuição do volume de mesoporos em função do raio. Pode também recorrer-se à determinação das isotérmicas de adsorção-desadsorção, para detectar eventuais ciclos de histerese e, de modo semi-quantitativo, proceder à modelização da forma e respectivo volume dos mesoporos.

Na caracterização da estrutura porosa dos materiais, para além da adsorção de gases, destaca-se a técnica da porosimetria de mercúrio, usada correntemente no estudo de materiais de construção e, nomeadamente, naqueles que constituem os monumentos e esculturas com grande antiguidade.

A porosimetria de mercúrio, ou porosimetria de intrusão de mercúrio, é uma técnica relativamente acessível, que se baseia no facto do mercúrio, devido à sua elevada tensão superficial, não molhar a maioria dos sólidos, e, para penetrar na sua estrutura porosa, ser necessário exercer uma determinada pressão hidroestática, P , inversamente proporcional ao valor do raio do poro, r . Assim, aumentando progressivamente a pressão, o Hg irá penetrar em poros cada vez mais estreitos, até um valor de r que, em primeira aproximação, vem dado pela relação: $r = 2\gamma \cos \theta / P$, sendo γ a tensão superficial do Hg e θ o ângulo de contacto entre este e a superfície. Então, no pressuposto dos poros terem uma forma simples, pode obter-se uma curva de distribuição do volume de poros em função do raio, definida desde valores elevados até um valor mínimo de r , que depende exclusivamente do valor de P , e que, em geral se situa na região dos macroporos ($d > 50$ nm). No entanto, em certas condições, dispendo-se de porosímetros mais avançados, onde é possível exercer pressões superiores a um certo valor (no máximo 4000 bar) e estas pressões não afectam a estrutura original do material da amostra, o método permite estender a análise à totalidade da estrutura mesoporosa (2 nm $< d < 50$ nm) e mesmo, em certos casos, aos microporos de maiores dimensões. Para interpretação dos resultados experimentais, a hipótese de trabalho, normalmente de que se trata de poros cilíndricos, pode ser testada, por exemplo, mediante a realização de experiências sucessivas de intrusão e extrusão do mercúrio. Os resultados podem mostrar uma maior ou menor reversibilidade dos dois processos, validar o modelo de mesoporos cilíndricos ou, eventualmente, evidenciar ciclos de histerese que indiciam outras formas de poros. Por exemplo, a presença de poros em forma de garrafa, com acessos bastante mais estreitos do que o seu interior, e que são relativamente frequentes nos materiais porosos, é facilmente identificável por porosimetria de mercúrio. Comparando as duas técnicas, adsorção de gases e porosimetria de mercúrio, verifica-se que no estudo da porosidade de monumentos ou esculturas arqueológicas, esta última técnica tem sido usada com muita mais frequência, nomeadamente para analisar a meso e a macroporosidade dos materiais e a sua alteração com o meio ambiente [3]. O valor da área específica, avaliada por adsorção de gases, e que resulta

também, e em certos casos fundamentalmente, da presença de microporos, tem sido raramente referenciada neste tipo de estudos.

Recentemente, em estudos sobre o papel da porosidade na degradação e conservação de azulejos portugueses foram utilizadas as duas técnicas acima descritas, e salientada a grande importância da adsorção de gases, particularmente quando estão em causa análises de estruturas total ou parcialmente microporosas [5-6].

■ Referências

- 1 Torraca, G., *Porous Materials Building*, ICCROM, Rome (1988).
- 2 Aires-Barros, L., 'Os Monumentos e a Doença da Pedra', *Colóquio / Ciências* 9 (1991) 59.
- 3 Bradley, S. M.; Middleton, A. P., 'A Study of The Deterioration of Egyptian Limestone Sculpture', *Journal of the American Institute for Conservation* 27 (2) (1988) 64-86.
- 4 Price, A., *Stone Conservation. An Overview of Current Research*, The Getty Conservation Institute, Santa Monica (1996), p. 33.
- 5 Carrott, M. R., Antunes, J. L. F.; Carrott, P. J. M., 'Characterisation of porosity of 18th century Portuguese decorative tiles', in *Characterisation of Porous Solids IV*, RSC, Cambridge (1997).
- 6 Carrott, M. R., Antunes, J. L. F.; Carrott, P. J. M., 'Evaluation of the porosity of ornamental glazed tiles by nitrogen adsorption', in *Proceedings of the IVth International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, vol. 3, Technical Chamber of Greece, Rhodes (1997).