

ALTERABILIDADE ACELERADA POR IMERSÃO DA FÁCIES EXPORTAÇÃO DO SIENITO MARROM IMPERIAL

W.J.M. Ribeiro¹; E.A. Menor²; F.M.C. Oliveira²; S.S. Barreto²

RESUMO - Um estudo de lixiviação ácida acelerada do granito Marrom Imperial, fácies export, é apresentado neste trabalho. Os ensaios foram feitos utilizando-se corpos de prova de 5x5x2 cm, totalmente imersos em solução de H₂SO₄, HNO₃, H₂SO₄ + HNO₃, e HCl (pH = 3), por períodos de 30 e 60 dias. Sob diferentes condições de ensaio, o aumento de porosidade mostrou-se diretamente associado ao tempo de imersão dos corpos de prova, ao tipo da solução lixiviante, e aos mecanismos de dissolução aí desenvolvidos. As maiores variações ocorreram sob imersão por 60 dias em HNO₃ e mistura H₂SO₄/HNO₃, constatando-se porosidades finais de 1,019 e 1,054%, respectivamente, que ultrapassam limites recomendados na literatura. Foram evidenciados dois mecanismos de ataque químico: em período <30 dias, predominaram processos de dissolução. Em maiores períodos de imersão, a solução lixiviante revelou poder oxido-redutor, sobretudo potencializado em presença de minerais opacos ou máficos. As perdas de massa mais significativas foram produzidas por soluções lixiviantes H₂SO₄/HNO₃ e de HCl, observando-se que nem sempre a perda de massa acompanhou o aumento de porosidade. A absorção d'água mostrou-se diretamente associada à elevação da porosidade, principalmente sob lixiviação com HNO₃ ou com H₂SO₄/HNO₃. As maiores perdas de brilho, foram produzidas pela lixiviação com HCl, denunciando uma forte susceptibilidade dos feldspatos. Em termos de oxidabilidade, o fácies export mostrou sensível susceptibilidade a processos de decaimento provocados por períodos de molhagem e secagem, seguidos de resfriamento e aquecimento. O conjunto dos resultados recomenda cautela na utilização deste fácies em revestimentos externos, particularmente em regiões urbanas industriais e costeiras onde o *spray* salino, combinado com as contaminações de SO_x, promovem a formação de HCl diluído em águas de chuva. Nestas condições o decaimento de placas lustradas deverá sofrer alterabilidade crítica ao termo de alguns anos após aplicação.

Palavras-chave: Alterabilidade; rochas ornamentais; lixiviação ácida; fácies; granito Marrom Imperial.

¹Coordenação de Química, IFPE – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco. Avenida Professor Luis Freire, 500, Recife, PE, 50740-540. E-mail: wagneribeiro@yahoo.com.br

²Departamento de Geologia, UFPE – Universidade Federal de Pernambuco. Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Recife, PE, 50740-530. E-mail: menor@terra.com.br

1. INTRODUÇÃO

Os materiais pétreos constituem, de longe, um dos mais antigos materiais utilizados pelo Homem, apresentando uma grande gama de utilizações em nosso cotidiano. Este artigo aborda o estudo de alterabilidade acelerada do fácies de exportação do Sienito “Marrom Imperial”, muito utilizado em revestimentos. Quando aplicado, este fácies passa a sofrer a ação dos agentes intempéricos, notadamente dos poluentes atmosféricos. Como objetivo fundamental, visa-se avaliar qualitativamente e quantitativamente o desempenho de suas placas lustradas, quando submetidas à ação de agentes químicos, de modo a se prever a resistência ao decaimento. Desta forma, pretende-se definir sua qualidade como produto lítico e, por conseqüência, as finalidades mais adequadas para sua utilização.

A litologia selecionada para estudo corresponde a um dos cinco fácies maiores do Complexo Bom Jardim, classificada genericamente por Guimarães e Silva Filho (1992) como sienitos marrons muito grossos. Suas principais ocorrências localizam-se em Pedra do Navio e Fazenda das Pedras, no município de Bom Jardim-PE. Ocorrem sob formas líticas lenticulares, integrando a Suíte shoshonítica datada do Neoproterozóico. Esta rocha tem muita aceitação nos mercados nacional e internacional, sob o nome comercial de Marrom Imperial (Imperial Brown), exibindo uma textura granular isotrópica, constituída essencialmente por cristais de feldspatos regularmente distribuídos em uma matriz máfica homogênea, o que produz um padrão estético bastante atraente.

Em placa polida o Granito Marrom Imperial possui três fácies distintos. O primeiro deles é formado essencialmente por feldspatos marrons com auréolas finas de tonalidade rosa acentuada, imersos em matriz formada principalmente por minerais máficos de tonalidades de negra a negro-esverdeada; o segundo apresenta feldspatos marrons, com auréolas finas de tonalidades rosa clara a branca, imersos em matriz composta essencialmente por minerais máficos negros a negro-esverdeados; e a terceiro, é formado por feldspatos marrons sem auréola (fácies exportação, também chamado fácies 2), igualmente imersos em matriz composta por minerais máficos de cor negra a negro-esverdeado. Este último foi o fácies escolhido para estudos de alterabilidade.

2. AMOSTRAGEM E MÉTODOS

Amostras de placas lustradas do fácies *export* foram obtidas em marmorarias, cortadas em corpos de prova de dimensões 5x5x2 cm, pesando aproximadamente 160 g, conforme norma NBR 12766. Os ensaios e/ou análises realizadas tiveram como alvo a caracterização petrográfica, mineralógica, química, tecnológica e de alterabilidade, do fácies, assim como suas prováveis alterações ante a acidificação das águas meteóricas, decorrentes de modificações ambientais impostas por ação antrópica. Os ensaios para determinação dos índices físicos (massa específica aparente seca e saturada, porosidade e absorção aparentes), foram desenvolvidos utilizando-se a norma ASTM NBR 12766. Ensaios para determinação da composição química do fácies foram efetuados a partir de análises químicas desenvolvidas nos laboratórios da ACME (Labs Analytical Laboratories Ltda), sobre material não lixiviado. Análise petrográfica foi desenvolvida para avaliação qualitativa e quantitativa da composição mineral do faces estudado, aplicando-se a norma ASTM NBR 12768/1992.

As determinações dos índices físicos foram desenvolvidas através de ensaios técnicos padronizados (massa específica aparente, porosidade e absorção aparentes), utilizando-se a norma ASTM NBR 12766, tendo sido realizados antes e após os ensaios de alterabilidade acelerada, para monitoramento das possíveis modificações apresentadas pela litologia. Os índices físicos de amostras sãs, como das amostras lixiviadas, foram determinados segundo a norma ASTM NBR 12766 (1992), por meio do método das três pesagens, para determinação dos índices físicos: massa específica aparente seca, massa específica aparente saturada, e porosidade aparente. Os resultados foram então comparados para acompanhamento do processo de decaimento do material estudado, após ensaio de lixiviação estática. Neste sentido foram utilizados valores estabelecidos pela norma ASTM C-615, assim como aqueles propostos por Frazão e Farjallat (1995).

Para os ensaios de imersão, tomou-se como base o ensaio de lixiviação estática, denominado pelo IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo) como “ensaio de alterabilidade por imersão em líquidos reativos”, conforme metodologia estabelecida neste organismo e recomendada por Frascá (2003), Becerra-Becerra e Costa (2003, 2007), e Silva (2007).

Neste trabalho, o material foi totalmente imerso em soluções reativas, com pH = 3 (mais próximo da faixa de pH das chuvas ácidas em grandes centros urbanos), por um período de 30 e 60 dias, embora Frascá (2003) tenha utilizado para estes ensaios uma imersão parcial de litologias em soluções reativas com pH entre 1 - 1,5 por período de 30 dias (condições mais aceleradas). Por sua vez, Becerra-Becerra e Costa (2003, 2007) e Silva (2007), fizeram imersão de litologias em soluções reativas por período de 20 dias sob pH = 3.

A litologia selecionada foi submetida a ensaios de alteração acelerada frente a soluções dos seguintes reagentes: ácido sulfúrico 0,0005 M, ácido nítrico 0,001 M, mistura de ácido nítrico e sulfúrico na proporção de 1:2 de concentração 0,001 M de íons H^+ , e ácido clorídrico 0,001 M, utilizando-se para cada ensaio 12 corpos de prova. Os corpos de prova foram totalmente imersos individualmente em 200 ml de solução de pH = 3 para cada um dos ácidos selecionados (H_2SO_4 , HNO_3 , $H_2SO_4 + HNO_3$, e HCl), por períodos de 30 e 60 dias. Após período de sete dias, a solução lixiviante em que cada corpo de prova se encontrava submerso foi trocada para se manter a concentração destas soluções lixiviantes em pH = 3, e a solução residual armazenada em recipiente fechado..

Após os períodos de imersão, os corpos de prova foram colocados em condições ambientais por período de 30 dias. Realizou-se o monitoramento de formação de possíveis eflorescências e sub-eflorescências, as quais não foram observadas em nenhum dos períodos de imersão ou pós-imersão.

O controle qualitativo das mudanças estéticas e desgastes visuais sofridos pelo material foram efetuados a partir da medida do brilho, utilizando-se equipamento Gloss Checker, modelo IG-330, e os resultados comparados com corpo de prova não submetido aos ciclos de imersão. O controle da possível perda de massa sofrida pelo material foi efetuado a partir de comparação da massa do corpo de prova, antes e após os ciclos de ensaio, através da medida da massa destes corpos em balança analítica digital Shimadzu modelo Ay220; com precisão de 4 casas decimais, no Laboratório de Química experimental do IFPE (Instituto Federal de Pernambuco).

Ensaio de determinação da resistência ao envelhecimento por mudança térmica, também conhecido como ensaio de susceptibilidade à oxidação por choque térmico, foi realizado submetendo-se os corpos de prova a ciclos sucessivos de aquecimento a $105^{\circ}C$, seguidos de imersão imediata em água a $20^{\circ}C$ (norma ASTM EN 14066). O ensaio de choque térmico, para avaliar a susceptibilidade da rocha à oxidação, foi realizado sobre quatro corpos de prova, ao longo de 25 ciclos de aquecimento e resfriamento. O ensaio de choque térmico, para avaliar a susceptibilidade da rocha à oxidação, foi realizado sobre quatro corpos de prova, submetidos a 25 ciclos de aquecimento e resfriamento.

3. RESULTADOS

3.1. Análise Petrográfica

O fácies *export* é caracterizado por textura porfírica inequigranular, constituída essencialmente por pórfiros de feldspato alcalino, plagioclásio, piroxênios, anfibólios, biotita, tendo como acessórios titanita, apatita e opacos, e como minerais de alteração, sericita, opacos e argilominerais. Os feldspatos alcalinos (60 %) apresentam-se como fenocristais zonados (1,5 a 2 cm) pertícticos, dos tipos *stringer* e *drops*, e correspondem ao microclínio e ortoclásio reconhecidos, respectivamente, pela macla em grade e *Carlsbad*. Os plagioclásios (11%) apresentam-se em pequenos cristais recristalizados bordejando o feldspato alcalino, comumente com geminação periclina e fase hóspede das pertitas (Tabela I). Os minerais máficos (29 %) são representados por anfibólios, piroxênios, biotita e titanita. Os anfibólios (hornblenda) constituem aproximadamente 14 % da rocha, apresentam pleocroísmo verde-oliva a verde-claro, dimensão média de 0,7 mm, apresentando-se em agregados anédricos de sub-grãos ou em prismas anédricos. Os piroxênios apresentam dimensão média de 1,5 mm (6 %), tons de verde a castanho, intensa alteração e coroa de reação, o que denota o processo de uralitização, apresentando inclusões de minerais félsicos e opacos. A biotita (5 %) apresenta-se com tamanho médio de 0,1mm, cor castanha-avermelhada correspondendo ao produto de alteração do anfibólio bem como da desopacitização. Os opacos (3 %), de dimensões em torno de 0,07 mm podem ser primários ou de alteração, e ocorrem dispersos em grãos anédricos ou com hábito cúbico. Outros acessórios incluem a titanita que se encontra passando por processo de alteração, e apatita (1 %), dispersa por toda a rocha (Figura 1).

Tabela I - Análise composicional (%) do fácies exportação do Marrom Imperial

Minerais/parâmetros	%
Quartzo	--
Plagioclásio	10
Feldspatos Alcalinos (K-F)	60

Biotita	6
Anfibólios (hornblenda)	14
Granada	--
Zircão	--
Apatita	1
Opacos	3
Piroxênios	6
Titanita/ Epidoto	Tr
Sericita/clorita/calcita	Tr/Tr/--
Granulação	Média a fina
Estrutura	Maciça
Textura	Porfiritica/ inequigranular
Microfissuramento	Frequente

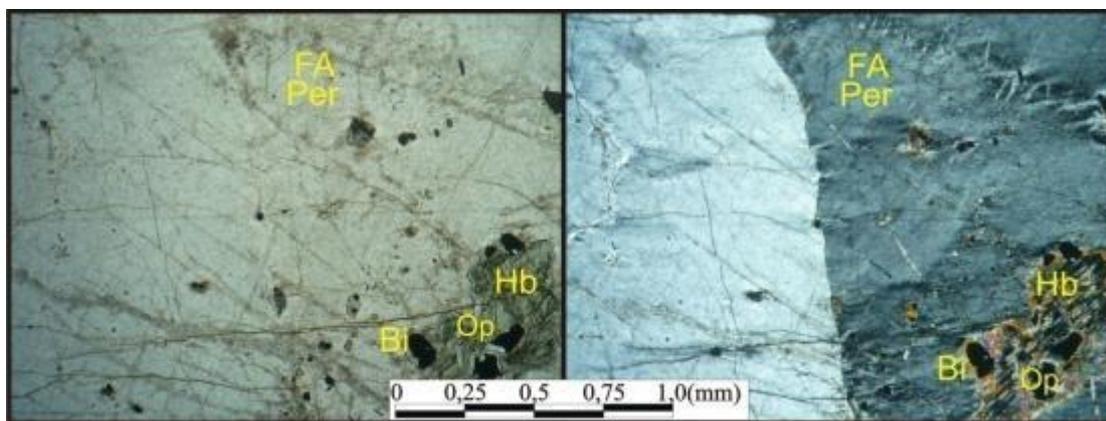


Figura 1 - Fotomicrografia do Marrom Imperial; fácies exportação (sem auréola); nicóis paralelos (à esquerda) e nicóis cruzados – NX (à direita). Contato entre fenocristais de feldspatos potássicos.

3.2. Composição Química do Fácies Exportação do Marrom Imperial

Os resultados da análise química desta fácies da rocha ígnea, realizada por espectrometria de massa nos Laboratórios ACME - Labs Analytical Laboratories Ltda (Tabela II), demonstram que esta litologia é um sienito (presença expressiva de minerais aluminosos potássicos, denunciados pelos teores de silício, alumínio e potássio).

Tabela II – Composição química do fácies exportação do sienito Marrom Imperial (valores em %).

Composição química fácies exportação	
SiO ₂	61,07
Al ₂ O ₃	15,33
Fe ₂ O ₃	4,53
MgO	2,43
CaO	2,45
K ₂ O	7,74
Na ₂ O	3,88
TiO ₂	0,94
P ₂ O ₅	0,45
MnO	0,06
Loi	0,50
Cr ₂ O ₃	0,0013

3.3. Ensaio de Caracterização Tecnológica

Índices Físicos (Rocha Sã)

Os resultados apresentaram os seguintes valores de massa específica aparente seca: 2.705 Kg.m⁻³, resultado superior a 2.560 Kg.m⁻³, atendendo portanto às exigências da norma ASTM C-615, referente a rochas silicáticas.

Quanto à porosidade, constata-se que a norma ASTM C-615 não estabelece limites, porém Frazão e Farjallat (1995) sugerem o valor máximo de 1% para esta propriedade. Observou-se, no entanto, que este fácies apresenta valor médio de porosidade da ordem de 0,743% sendo, portanto, inferior ao limite acima estabelecido (Figura 2).

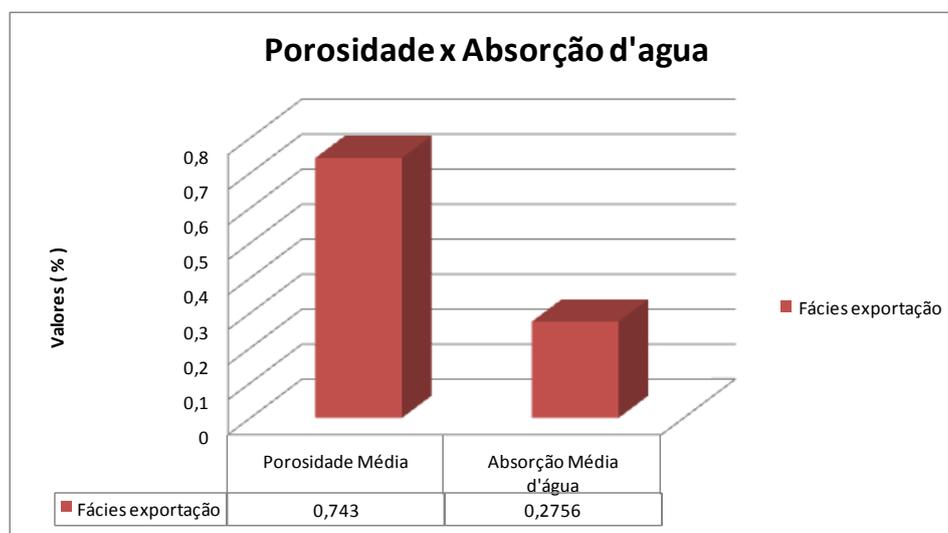


Figura 2 - Valores de porosidade média e absorção d'água do fácies exportação do Marrom Imperial.

Ensaio de Alterabilidade Acelerada (índices físicos após 30 dias de imersão)

A análise do comportamento das soluções lixiviantes comportou algumas considerações importantes, envolvendo a mineralogia, porosidade, assim como o teor em máficos do fácies estudado. Envolveu também os mecanismos de perda de massa a que o corpo está submetido quando imerso, a natureza e características das soluções lixiviantes, além dos prováveis mecanismos de ação que cada ácido pode apresentar. Adicionalmente, foram consideradas as solubilidades dos produtos formados porque estes aspectos, em conjunto, são os responsáveis por fornecer uma melhor possibilidade de compreensão acerca dos resultados obtidos após ensaios de lixiviação estática.

No tocante à provável perda de massa desencadeada a partir do ensaio de lixiviação estática por imersão em líquidos reativos, ocorrem dois processos que podem provocar este fenômeno. O primeiro seria pela dissolução de minerais constituintes do fácies, em decorrência da atuação da solução lixiviante; o segundo seria pelo processo de desagregação de fragmentos do corpo de prova, provocado também pela ação da solução sobre os minerais mais susceptíveis a decaimentos e que, por sua vez, provoca o enfraquecimento da rocha, com conseqüente perda de partes desta. Ambos os mecanismos atuam sobre a porosidade, fazendo com que esta varie. Porém, o local, as dimensões do grão, e o tipo de mineral que constitui o grão desagregado, são aspectos importantes e atuam de forma diferenciada sobre a porosidade, pois variações de massa na superfície do fácies, provocadas pela desagregação de grãos de minerais mais susceptíveis à ação da solução lixiviante, podem apresentar menor significância no aumento da porosidade que os processos desencadeados pela dissolução destes minerais no interior do corpo de prova.

Outro fator importante acerca da ação destas soluções lixiviantes sobre os corpos de prova trata da solubilidade dos produtos formados durante o processo de ataque. Nas soluções submetidas ao ataque por ácido nítrico é necessário observar que todos os produtos formados são muito mais solúveis que os produtos na forma de sulfato, fato que pode ter influenciado na menor ação do ácido sulfúrico sobre o fácies quando comparada aos ataques com outros ácidos como o nítrico e o clorídrico, que apresentam maior solubilidade com seus produtos resultantes. A possibilidade de alguns ácidos, notadamente no caso de mistura H_2SO_4/HNO_3 assim como do ácido nítrico isoladamente, de atuarem como agentes oxidantes, mesmo em soluções diluídas, aumenta a possibilidade de maior reatividade.

A combinação destes ácidos pode, provavelmente, promover a potencialização da ação reativa desta mistura que, por sua vez, favoreceria os processos de lixiviação. Estes aspectos tornam-se relevantes, uma vez que fornecem subsídios para as prováveis hipóteses e compreensão dos dados obtidos experimentalmente.

A determinação de índices físicos do fácies exportação, após ataque com diferentes reagentes, em imersão por 30 dias (Figuras 3 e 4), mostrou comportamento diferenciado, o que indica um maior aumento de porosidade, caso a caso, dependendo do reagente empregado.

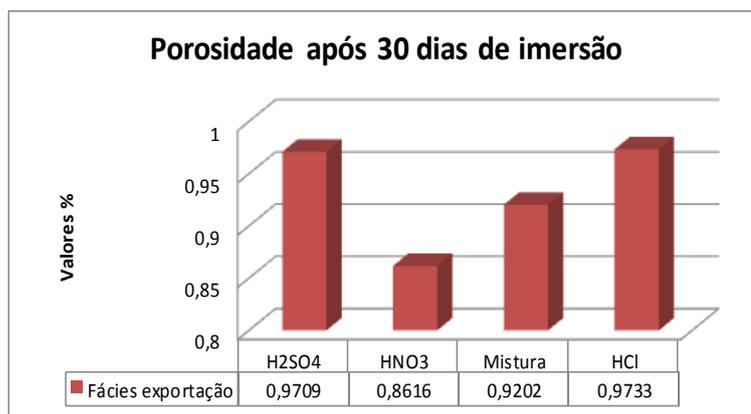


Figura 3 - Porosidade do fácies exportação após período de imersão de 30 dias, nas diferentes soluções lixiviantes.

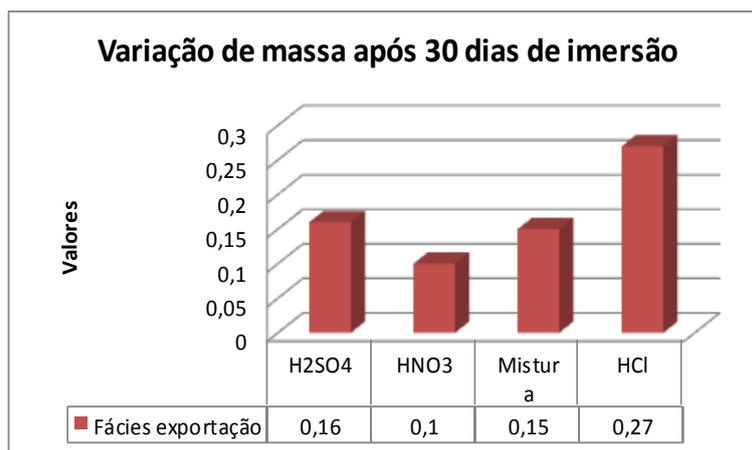


Figura 4 - Variação de massa sofrida pelo fásies exposto a diferentes soluções lixiviantes após período de imersão de 30 dias.

Porosidade e Variação de Massa em Período de Imersão de 30 dias

Analisando-se o comportamento do fásies estudado em relação ao ataque das soluções lixiviantes, para este período de imersão de 30 dias, observa-se que as maiores variações de porosidade ocorreram após ação da solução lixivante dos ácidos H₂SO₄ e HCl, o que indica predomínio dos processos de dissolução sobre os processos de oxido-redução. A maior susceptibilidade de feldspatos e feldspatóides à ação do ácido HCl é fato já conhecido da literatura. As soluções lixiviantes contendo ácidos oxidantes, como HNO₃ e mistura de HNO₃ e H₂SO₄, apresentaram menor ação sobre a porosidade deste fásies. Este fato deve-se em parte ao tamanho e tipo de contato entre os grãos de feldspatos, à forma como estes estão distribuídos no contexto textural da rocha. Assim, os minerais que tiveram maior contato com estas soluções lixiviantes foram os fenocristais de feldspatos que, de certa forma, dificultaram o contato das soluções lixiviantes com outros minerais da rocha, mais susceptíveis à ação oxidante destas soluções como, por exemplo, os máficos e opacos presentes neste fásies (rever Figura 1).

As maiores variações de massa sofridas pelo fásies estudado também acompanharam a tendência da porosidade, indicando assim uma predominância dos processos de dissolução sobre os de oxido-redução. Esta relação entre porosidade e perda de massa nem sempre ocorre de forma direta, uma vez que outros fatores importantes podem influenciar a porosidade, e assim devem ser levados em conta. São os casos de processos de desagregação de fragmentos do corpo de prova, provocados pela ação da solução lixivante, assim como o tamanho do grão e a localização onde este processo se desenvolveu (se sobre a superfície ou se mais internamente no corpo), e ainda: a presença ou não de pertitas, a distribuição, tamanho e contato dos poros, que podem exercer significativas influências sobre a porosidade da amostra. Além disto, deve-se considerar que estes poros não se apresentam distribuídos homogeneamente ao longo dos corpos de prova, além da possibilidade de estarem preenchidos por minerais com maior ou menor facilidade de alteração. Cabe ainda ressaltar a possibilidade de existência de minerais secundários com relativa solubilidade preenchendo fissuras, assim como a solubilidade dos produtos formados pelas reações de dissolução, condições estas que podem também interferir na porosidade final.

A análise petrográfica revelou, na matriz do fásies, um percentual de minerais máficos e opacos, distribuídos entre cristais maiores de feldspatos, que apresentam contato direto entre si. Este fato provavelmente dificultou a ação das soluções lixiviantes sobre os minerais mais susceptíveis à alteração, promovendo inicialmente a ação do lixivante sobre os cristais de feldspatos, inclusive por estes serem predominantes em sua composição. De forma que, para este fásies, a predominância do tipo de contato direto entre os fenocristais de feldspatos, assim como seu quantitativo modal, favoreceu a ação preferencial do lixivante via dissolução e não a partir de mecanismos de oxido-redução, mais observados quando a ação da solução lixivante, com poder oxidante, se faz diretamente sobre minerais opacos ou ferromagnesianos.

Porosidade e Variação de Massa em Período de Imersão de 60 dias

Frente às soluções lixiviantes, após imersão por 60 dias, observou-se nitidamente que os lixiviantes com poder oxidante (HNO_3 e mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) tiveram uma maior ação tanto sobre a porosidade (Figura 5) como na perda de massa do fâcies (Figura 6). Assim, estes dados sugerem um predomínio dos processos de oxido-redução sobre os processos de dissolução, de forma que vencida a barreira inicial oferecida pelos fenocristais de feldspatos, as soluções lixiviantes, devido ao tempo de contato, tiveram assim acesso aos minerais mais suscetíveis à alteração, como os máficos e opacos, promovendo assim uma significativa elevação da porosidade.

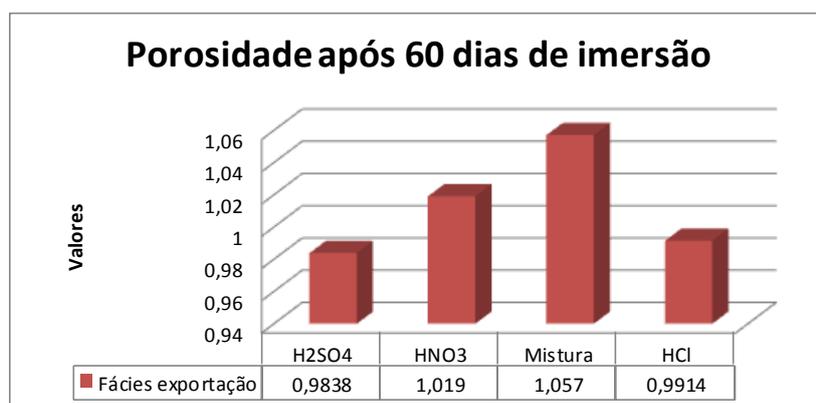


Figura 5 - Porosidade do fâcies exportação, nas diferentes soluções lixiviantes, após período de imersão de 60 dias.

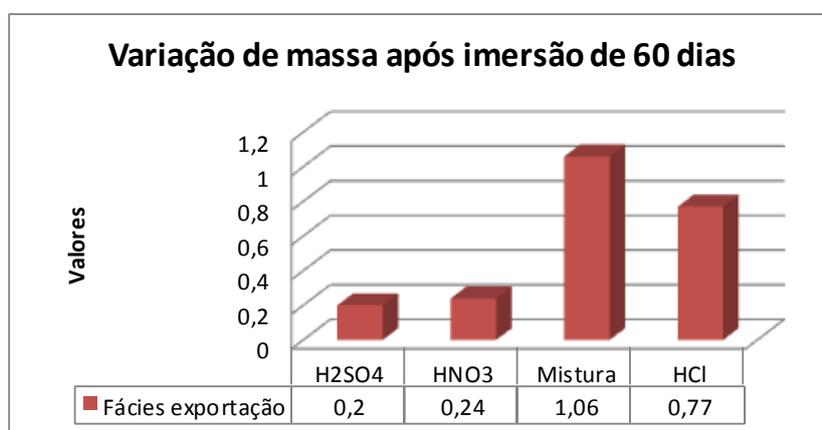


Figura 6 - Variação de massa sofrida pelo fâcies exportação, nas diferentes soluções lixiviantes, após período de imersão de 60 dias.

Os valores de porosidade, sob ação das soluções lixiviantes de HNO_3 e mistura de HNO_3 e H_2SO_4 , exibiram valores de porosidade superiores ao valor limite recomendado por Frazão e Farjallat (1995) demonstrando que este fâcies apresenta significativo processo de decaimento se submetido à ação destes lixiviantes, por período de tempo mais prolongado. Este decaimento, por sua exposição à solução lixiviante de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ sugere, portanto, que este fâcies apresenta maior susceptibilidade à ação de poluentes atmosféricos antrópicos. Portanto, as mudanças nos índices físicos do fâcies, devido à presença de minerais alterados ou suscetíveis de alteração, estão diretamente relacionadas com a diminuição progressiva da resistência mecânica o que, por sua vez, atua sobre a vida útil da rocha, sobretudo quando esta se encontrar exposta a ambientes onde estes reagentes químicos estejam disponíveis. Este fato, de suma relevância, passa a comprometer a vida útil da placa lustrada desta rocha, devido ao significativo aumento em sua porosidade.

As maiores perdas de massa apresentadas pelo fâcies, para este período de imersão, se deram nas soluções lixiviantes: mistura de ácidos ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), e HCl. No caso de mistura de ácidos, a combinação de suas

atuações potencializou os respectivos efeitos lixiviantes, pela exacerbação dos fenômenos de oxido-redução, com observação inclusive de desagregação e remoção de grãos minerais do corpo de prova imerso.

A segunda maior perda de massa foi provocada pela ação da solução lixiviante de HCl. Nesta, observa-se predomínio de processos de dissolução, em concordância com a maior suscetibilidade dos feldspatos e feldspatóides à ação deste ácido. A alta solubilidade exibida pelos produtos da reação deste ácido favorece, também, a sua ação lixiviante.

De um modo geral, os resultados encontrados evidenciam que a maior ou menor suscetibilidade do fácies à ação de soluções lixiviantes está diretamente relacionada a fatores como: composição mineralógica, presença fenocristais no fácies, tipo de contato entre os grãos, textura da rocha, composição modal, e arranjo e distribuição de minerais máficos e opacos, no fácies.

Índices Físicos - Absorção Aparente de Água

Os valores de variação de absorção d'água apresentaram correlação positiva com os de porosidade tanto para imersão de 30 dias, quanto para de 60 dias, de modo que o comportamento apresentado pela absorção, consideradas diferentes soluções lixiviantes, também é acompanhada pela porosidade (Figuras 7 e 8). Verifica-se que, para o período de 30 dias, os maiores valores de porosidade ocorreram sob lixiviação de HCl, seguida pela de H₂SO₄. Já no período de imersão de 60 dias observou-se que maiores valores de porosidade e de absorção d'água ocorreram sob lixiviação da mistura de HNO₃ + H₂SO₄. Esta constatação coloca em evidência a existência de dois estágios reagentes: Em primeira estância, ao termo de 30 dias, predominam processos de dissolução; em maior período de imersão, a solução lixiviante mostra comportamento oxido-redutor. Neste estágio, os minerais opacos/máficos (contendo íons metálicos reduzidos, como Fe, e outros), do fácies em estudo, ficaram submetidos a mecanismos de reações oxido-redutoras. Desta forma, os maiores valores de porosidade estão também associados aos maiores valores de absorção d'água.

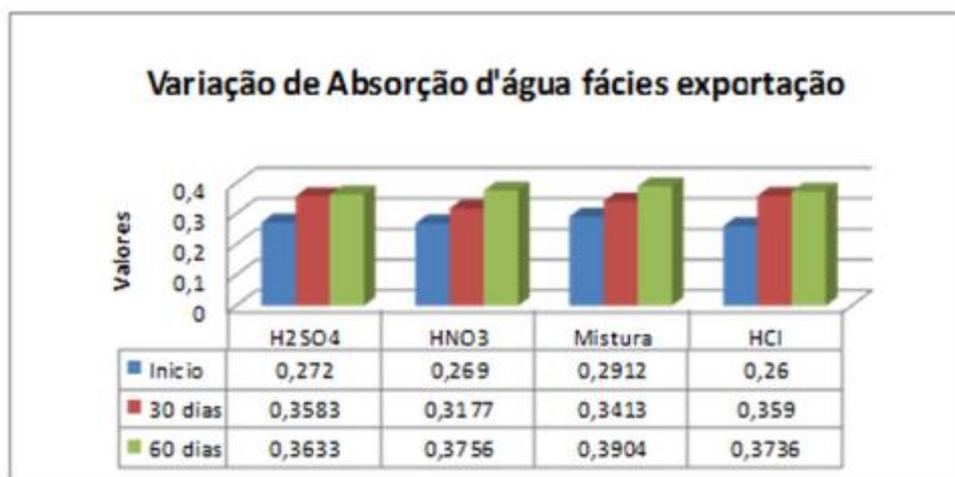


Figura 7 - Variação da absorção d'água no fácies exportação do sienito Marrom Imperial, sob diferentes condições de lixiviação ácida.

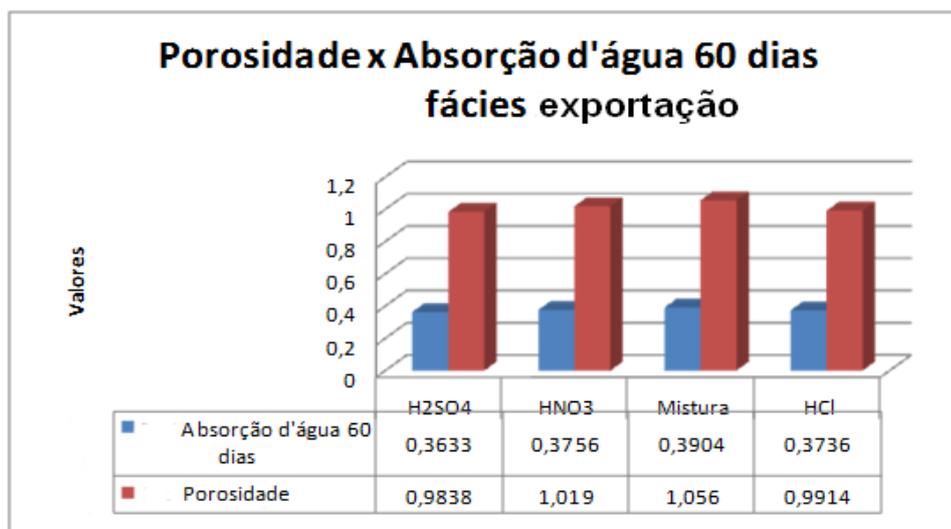


Figura 8 - Comportamentos da porosidade e de absorção d'água do fácies exportação do Marrom Imperial, sob diferentes tipos de lixiviação, após período de imersão de 60 dias.

Lixiviação Estática à Pressão e Temperatura Ambiente (modificações estéticas)

A imersão total em soluções ácidas objetivou verificar a estabilidade do fácies exportação face a diferentes influências antrópicas causadas pela acidificação das águas, notadamente em áreas costeiras. Alterações estéticas afetando tonalidades, provocando o aparecimento de cavidades, e perdas de massa, foram constatadas ao termo de 30 a 60 dias de testes, em suas superfícies lustradas. As principais modificações qualitativas comprovadas foram perda de brilho, via descoloração promovida pela oxidação de seus minerais ferromagnesianos, e aparecimento de rugosidade superficial, devido à lixiviação parcial de minerais constituintes, formação de microcavidades e evidências de microfissuras intergranulares nos planos de clivagens, formando linhas paralelas ou anastomosadas (Figuras 9, 10, e 11).

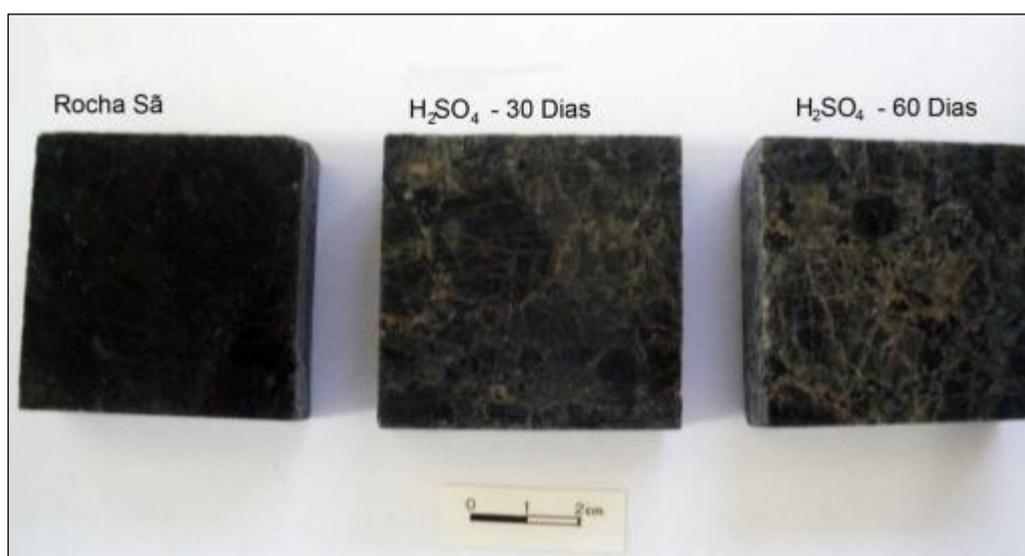


Figura 9 - Diferentes aspectos do Marrom Imperial, fácies exportação, sob lixiviação de H_2SO_4 , desde rocha sã a condições de lixiviação por 30 e 60 dias.

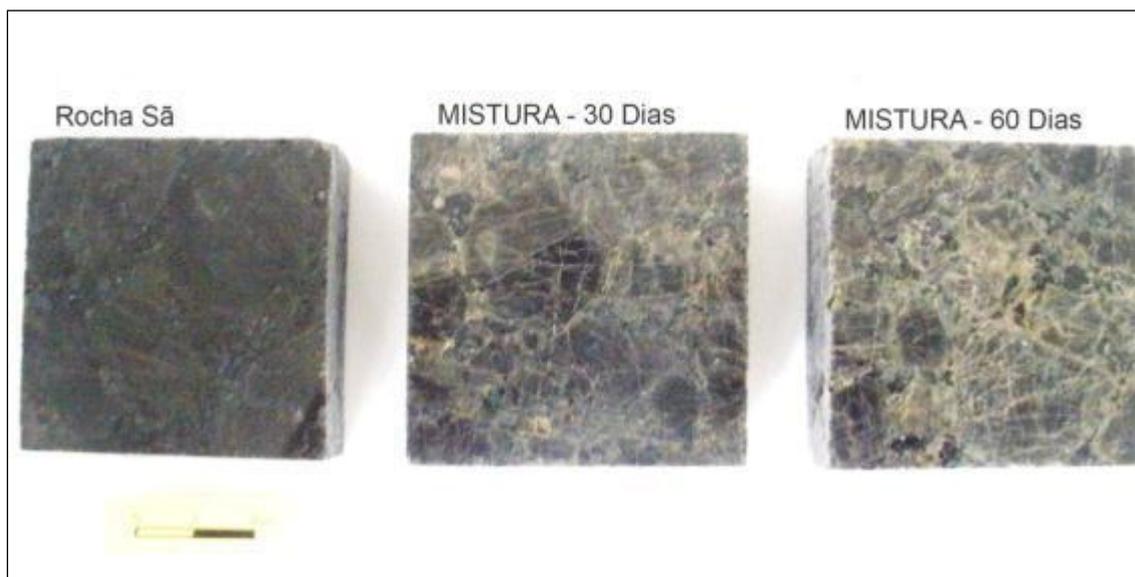


Figura 10 - Diferentes aspectos do Marrom Imperial, fácies exportação, sob lixiviação de mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, desde rocha sã a condições de lixiviação por 30 e 60 dias.

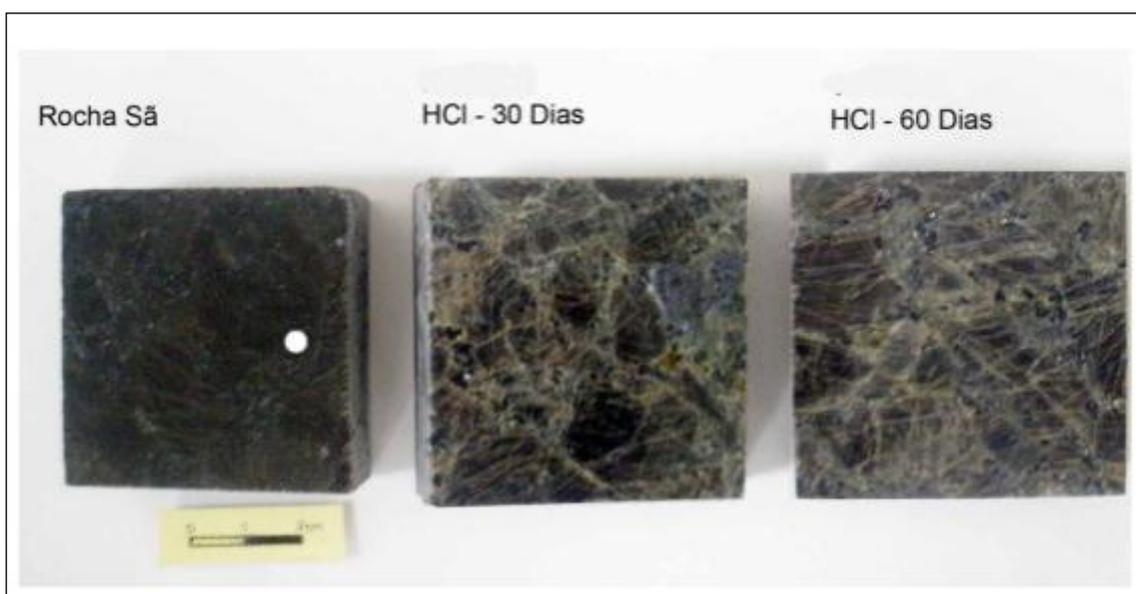


Figura 11 - Diferentes aspectos do Marrom Imperial, fácies exportação, sob lixiviação de HCl, desde rocha sã a condições após 30 e 60 dias.

Os ensaios mais prolongados de imersão total (60 dias) apresentaram as maiores mudanças estéticas sobre superfície das placas, sobretudo perceptíveis nos casos de mistura dos ácidos sulfúrico/nítrico, seguindo-se os ácidos sulfúrico e clorídrico, que revelaram intensidades de modificações estéticas muito próximas entre si. A mistura de ácidos sulfúrico/nítrico apresenta-se como o agente mais agressivo em relação à preservação estética do fácies provocando, em diferentes graus de intensidade, modificações na superfície da placa.

Para um período de imersão de 30 dias, o fácies estudado apresentou modificações estéticas em suas características em todos as condições de lixiviação a que foi submetido. Comparando-se os corpos de prova que foram submetidos às diferentes soluções, para um mesmo período de imersão, constatou-se um comportamento semelhante em todos eles, com um pequeno destaque para os casos submetidos à lixiviação da mistura de ácidos sulfúrico/nítrico. Neste período de imersão, o fácies sofreu os maiores danos em seus aspectos mineralógicos e texturais, passando da tonalidade natural marrom escura para marrom esverdeada em algumas porções, resultando

em realce do microfissuramento existente, geração de pequenas cavidades devido à lixiviação de constituintes mineralógicos, e perda de brilho original.

As alterações de tonalidade visíveis a olho nu, evidenciadas pelas descolorações das placas lustradas, sugerem que estas modificações são devidas à lixiviação parcial de constituintes minerais da rocha, quando soluções ácidas penetram nas microfissuras. Assim, estas modificações estéticas poderão comprometer o uso deste fácies do Marrom Imperial se utilizado como revestimento externo, principalmente em ambientes susceptíveis à ação de soluções ácidas similares àquelas testadas neste estudo. Regiões costeiras urbanas, por exemplo, possuem a desfavorável convergência de *spray* salino com ácidos provenientes da queima de combustível fóssil, gerando ácido clorídrico.

Diminuição do Brilho

Após aplicação, as rochas ornamentais utilizadas generalizadamente como revestimento passam a ficar expostas a diversas condições de alteração como a poluição atmosférica, chuvas ácidas, produtos de limpeza, sucos ácidos, vinagre, etc. Tais condições agem sob a superfície das placas líticas, reagindo com seus minerais constituintes, promovendo modificações significativas no brilho, na coloração, e comprometendo a estética do produto lítico, em razão de seu decaimento físico-químico.

Apesar do brilho ser um dos parâmetros indicadores do grau de alterabilidade sofrido pela placa lustrada, torna-se necessário assinalar que processos de lustre não são homogêneos e, portanto, podem variar de uma placa para outra, ou de um lote para outro, ainda que se mantendo um mesmo procedimento industrial. Assim, monitoramentos significativos devem ser conduzidos sobre corpos de prova obtidos de uma mesma placa lustrada, o que em parte eliminaria as possíveis variações de lustre.

As medidas de perda de brilho assinaladas nos corpos de prova do fácies estudado, sob diferentes ataques lixiviantes, após os ensaios de imersão total de 30 e 60 dias, encontram-se nas Tabelas III e IV.

Tabela III - Perda de brilho do fácies exportação do sienito Marrom Imperial, sob ataque de diferentes soluções lixiviantes, e em diferentes períodos de imersão.

Fácies exportação	Início	30 dias	60 dias
H ₂ SO ₄	69,3	59,2	42,2
HNO ₃	69,1	57,3	48,4
H ₂ SO ₄ / HNO ₃	69,5	60,3	54,8
HCl	64,5	53,6	37,6

Tabela IV - Perda de brilho percentual do fácies exportação do Marrom Imperial, por período de imersão em diferentes soluções lixiviantes.

Solução	0-30 dias	0-60 dias
H ₂ SO ₄	14,57	39,1
HNO ₃	17,1	19,82
H ₂ SO ₄ / HNO ₃	13,23	21,15
HCl	16,9	41,7

Com efeito, as perdas de brilho dependem do tempo de imersão e do tipo de ataque lixivante a que submetido o fácies estudado. As maiores perdas foram observadas no período de imersão de 60 dias (Figura 12). Apesar da diferença de lustre apresentado por cada corpo de prova, a graduação desta sua perda é constatável com o tempo, não importando o tipo de solução lixivante empregado.

O aumento de participação de minerais mais susceptíveis à alteração em uma rocha eleva a reatividade desta frente às soluções ácidas lixiviantes, tornando-a mais vulnerável aos processos intempéricos. Alguns outros minerais, como os micáceos, não permitem um “fechamento completo” da superfície lustrada devido à estrutura placoide exibida por estes minerais, promovendo a formação de pequenas cavidades nas placas e, portanto, comprometendo o lustre. Além disto, minerais micáceos, favorecem a ação corrosiva das soluções lixiviantes,

assim como os feldspatos, que podem se alterar para argilominerais, notadamente os plagioclásios cálcicos e sódicos, já que estes apresentam-se menos resistentes à ação do intemperismo que os feldspatos potássicos. De modo que, quanto mais susceptível o mineral à alteração, e quanto maior sua participação na composição da rocha, maior também será a diminuição de lustre exibida por placas desta.

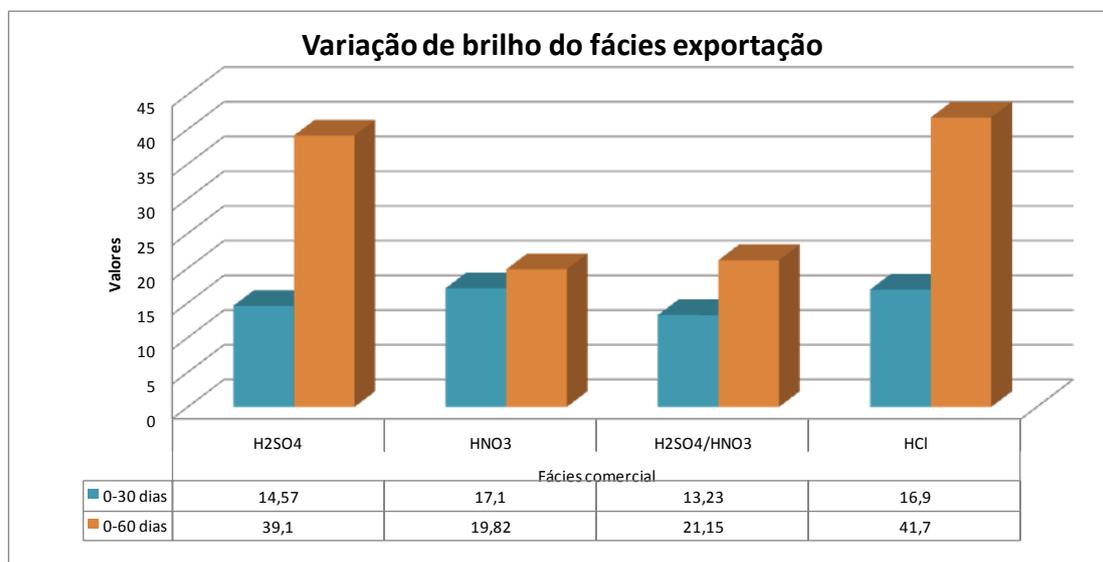


Figura 12 - Variações de perda de brilho exibido pelo fácies exportação do sienito Marrom Imperial, nos diferentes períodos de imersão de 30 e 60 dias, em diferentes soluções lixiviantes.

Oxidabilidade por Choque Térmico

Os valores médios de perda de massa apresentadas pelo fácies estudado, após os ensaios de oxidabilidade por choque térmico, mostraram diferenças pouco significativas ($< 0,1g$; vide Tabela V). Neste sentido, não foram observados efeitos degradativos acentuados a olho nu sobre os corpos de prova, embora tenham sido percebidas, em pontos esparsos, manchas avermelhadas típicas de oxidação de minerais metálicos contendo ferro (Figura 13), indicadoras da presença de processos de óxido-redução.

Embora discreta, estas variações de massa evidenciam o comportamento distinto do fácies investigado, condizente com o teor de opacos e de piroxênios que possui. Neste ensaio, se fez necessário considerar a presença de opacos e de outros minerais contendo espécies metálicas, como é o caso das biotitas, piroxênios e anfibólios, presentes na composição mineralógica deste fácies.

Tabela V - Fácies exportação do Marrom Imperial: valores médios das perdas de massa, após ensaios de oxidabilidade, por choque térmico

	Início	Após os 25 ciclos	Diferença de massa
Fácies exportação	133,7728 g	133,6857 g	0,0871 g

ENSAIO OXIDABILIDADE POR CHOQUE TERMICO
MARROM IMPERIAL FACIES 2

Figura 13 - Indicações de oxidação em corpo de prova do fácies exportação (fácies 2) do Marrom Imperial.

4. CONCLUSÕES

A composição química e mineralógica do fácies exportação, ratificando sua composição sienítica, apresenta fenocristais de feldspatos KF, minerais máficos, e uma certa quantidade de minerais opacos, passíveis de alteração intempérica relativamente rápida. Sob diferentes simulações de processos de lixiviação ácida acelerada, o aumento de porosidade esteve diretamente associado ao tempo de imersão dos ensaios, ao tipo de ácido constituinte da solução lixivante, e aos mecanismos de dissolução desenvolvidos por estes. As maiores variações de porosidade ocorreram em período de imersão de 60 dias, nos casos de ácido nítrico e de mistura ácido sulfúrico/nítrico, constatando-se porosidades finais de 1,019 e 1,054 %, respectivamente, que ultrapassam o limite recomendado por Frazão e Farjallat (1995). Neste caso, infere-se que nestas condições ocorre um decaimento mais significativo. Destaca-se ainda que estas soluções lixiviantes, que promoveram as maiores variações de porosidade, são soluções com poder oxido-redutor. Esta constatação nos assinala fortemente para o fato da existência de dois mecanismos de ataque químico: em período menor que 30 dias, predominaram processos de dissolução. Em maiores períodos de imersão, a solução lixivante tem poder oxido-redutor, sobretudo potencializado em presença de minerais opacos ou máficos, contendo íons metálicos reduzidos, como Fe, e outros.

Os mais significativos valores de perda de massa ocorreram após período de imersão de 60 dias, nas soluções lixiviantes com mistura de ácidos $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, e na de HCl. Portanto observa-se que nem sempre a perda de massa acompanha o aumento de porosidade, visto que outros fatores lhe estão também associados, como tamanho do grão, localização onde o processo de desagregação se desenvolveu (se sobre a superfície ou se mais internamente no corpo de prova), além da distribuição, tamanho e contato entre estes espaços vazios. Além disto, podem ocorrer outros fatores como o preenchimento por minerais de maior ou menor facilidade de alteração, presença de minerais secundários em fendas e fraturas, além de maior solubilidade em água, de produtos formados nas reações de dissolução.

Quanto à absorção d'água, seu comportamento apresenta-se diretamente associado à elevação da porosidade, de modo que seus maiores valores se deram no período de imersão de 60 dias, para as

soluções lixiviantes ácido nítrico e mistura dos ácidos sulfúrico/nítrico, as mesmas que promoveram as maiores variações de porosidade. Ficou constatado que a elevação dos valores de absorção d'água não apenas indica aumento da sua porosidade, mas também aumento significativo na conectividade desta, desencadeada pela ação destas soluções lixiviantes.

As determinações de brilho, antes e após os períodos de lixiviação, apresentam suas maiores perdas sob ação da solução lixivante HCl, em período de imersão de 60 dias. Este fato assinala fortemente a maior susceptibilidade dos feldspatos, de forma que é recomendável maior cautela no emprego deste fácies do Marrom Imperial em regiões costeiras, onde o *spray* salino, combinado com as contaminações de SO_x, promovem a formação de HCl.

Em termos de oxidabilidade, o fácies estudado demonstrou ser susceptível à ação de processos de decaimento provocados por períodos de molhagem e secagem, seguidos de resfriamento e aquecimento. Fato este que, associado à utilização do material em regiões litorâneas de clima tropical úmido, aceleraria ainda mais criticamente os mecanismos de decaimento da rocha.

5. REFERÊNCIAS

ABNT, 1992. NBR 12768. Rochas para Revestimento: Análise Petrográfica. Rio de Janeiro, Assoc. Brasileira de Normas Técnicas, 2 p.

ABNT, 1992. NBR 12766 - Rochas para Revestimento: Determinação da Massa Específica Aparente, Porosidade e Absorção d'água Aparente. Rio de Janeiro, Assoc. Brasileira de Normas Técnicas, 2 p.

ABNT, 1995. NBR 6502: Rochas e Solos. Rio de Janeiro, Assoc. Brasileira de Normas Técnicas, 2 p.

Becerra-Becerra, J.E.; Costa, A.G. 2003. Procesos de Alterabilidad en Granitos Ornamentales Brasileños. Diagnósticos y Técnicas de Evaluación. Medellín, Colombia, Soc. Colomb. Geol., In Memorias IX Congr. Colombiano Geología, p. 275-278.

Becerra-Becerra, J.E.; Costa, A.G. 2007. Ensaio de Alteração Acelerada para Avaliação da Durabilidade de Seis Granitos Ornamentais Brasileiros. *Geonomos*, 15(2), p. 33-42.

Frasca, M.H.B.O. 2003. Estudos Experimentais de Alteração Acelerada em Rochas Graníticas para Revestimento. São Paulo, Escola Politécnica/USP, Tese Doutorado, 218 p.

Frazão, E.B.; Farjallat, J.E.S. 1995. Seleção de Pedras para Revestimento e Propriedades Requeridas. São Paulo, Rev. Rochas de Qualidade, 124, 8 p.

Guimarães, I.; Silva Filho, A. 1992. Evolução Petrológica e Geoquímica do Complexo Bom Jardim, Pernambuco. São Paulo, Rev. Brasil. Geoc., In: V Simp. Rochas Ornamentais Nordeste, Recife-PE, p. 230-243.

Silva, M.E. 2007. Avaliação da Susceptibilidade de Rochas Ornamentais e de Revestimentos à Deterioração – Um Enfoque a Partir do Estudo em Monumentos do Barroco Mineiro. Belo Horizonte, UFMG, Tese Doutorado, 180 p.