

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

THIAGO MOTTA BOLONINI

**ESTUDO DAS APLICAÇÕES DAS VARIEDADES DE UM QUARTZO-SIENITO  
COM HIPERSTÊNIO, COMO ROCHAS ORNAMENTAIS, COM AUXÍLIO DA  
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E DAS ANÁLISES DE COR E IMAGEM.**

Rio Claro - SP

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

THIAGO MOTTA BOLONINI

**ESTUDO DAS APLICAÇÕES DAS VARIEDADES DE UM QUARTZO-SIENITO  
COM HIPERSTÊNIO, COMO ROCHAS ORNAMENTAIS, COM AUXÍLIO DA  
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E DAS ANÁLISES DE COR E IMAGEM.**

Exemplar apresentado ao Programa de Pós-  
graduação em Geologia Regional para obtenção  
do Título de Doutor em Geologia Regional.

**Orientador:** Prof.Dr. Antonio Misson Godoy

Rio Claro - SP

2015

553.5 Bolonini, Thiago Motta  
B693e Estudo das aplicações das variedades de um  
quartzo-sienito com hiperstênio, como rochas ornamentais,  
com auxílio da caracterização tecnológica e das análises de  
cor e imagem / Thiago Motta Bolonini. - Rio Claro, 2015  
133 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros, fots., mapas

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Antonio Misson Godoy

1. Rochas ornamentais.. 2. Colorimetria. 3. Análise de  
imagem. 4. Caracterização tecnológica. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP  
Campus de Rio Claro/SP

THIAGO MOTTA BOLONINI

**ESTUDO DAS APLICAÇÕES DAS VARIEDADES DE UM QUARTZO-SIENITO  
COM HIPERSTÊNIO, COMO ROCHAS ORNAMENTAIS, COM AUXÍLIO DA  
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA E DAS ANÁLISES DE COR E IMAGEM.**

Exemplar apresentado ao Programa de Pós-graduação em Geologia Regional para obtenção do Título de Doutor em Geologia Regional.

**Orientador:** Prof.Dr. Antonio Misson Godoy

Comissão Examinadora:

**01. Prof. Dr. Antonio Misson Godoy - Orientador**

Instituto de Geociências e Ciências Exatas IGCE/UNESP, Rio Claro - SP.

**02. Prof. Dr. Antonio Carlos Artur**

Instituto de Geociências e Ciências Exatas IGCE/UNESP, Rio Claro - SP.

**03. Prof. Dr. Marcos Aurélio Farias de Oliveira**

Instituto de Geociências e Ciências Exatas IGCE/UNESP, Rio Claro - SP.

**04. Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto**

Centro de Ciências. Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza – CE.

**05. Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Larissa Marques Barbosa de Araújo.**

Universidade federal do Oeste da Bahia – UFBA, Barreiras – BA.

Rio Claro, 18 de setembro de 2015

**Dedico este trabalho ao meu Pai Jair Bolonini (*in memoriam*)**

## AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-graduação em Geologia Regional do Instituto de geociências e Ciências Exatas da Universidade Julio de Mesquita Filho – UNESP, campus de Rio Claro – SP.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Misson Godoy.

A todos os colaboradores dos laboratórios de rochas ornamentais e laminação da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” UNESP, Rio Claro – SP.

À CAPES e ao CNPQ pelas bolsas cedidas através dos processos 137364/2009-1 e 141706/2012-0 respectivamente.

Ao Professor Dr. José de Araújo Nogueira Neto, da Universidade Federal do Ceará – UFC e à Professora Dr.<sup>a</sup> Larissa Marques Barbosa de Araújo pelos esforços que fizeram para participar da banca examinadora, dada a conjuntura do período, na Unesp.

Aos professores Dr. Carlos A. M. Figueiredo, Dr. Antonio Maurício, Dr. Manuel Francisco e a todos os demais professores e colaboradores do Centro de Petrologia e Geoquímica/Laboratório de Mineralogia do Instituto Superior Técnico (CEPGIST).

Aos amigos (*in memoriam*) Cláudia e César por terem me recebido em Rio Claro – SP como quem recebe a um filho e por terem tornado os meus dias e os dias de muito amigos que fizemos por lá, mais agradáveis. Aos amigos e colegas de trabalho: Igor Magalhães Clemente, Francisco Diones O. Silva.

À ilustre amiga Rosângela Vacello pelo empenho, dedicação e pela colaboração.

À minha família: minha esposa Lara, meu sogros Germano e Carlota, meus Pais Jair e Mirts, meu irmão Marcelo e sua esposa e aos meus tios e primos.

Aos grandes amigos e amigas que fiz em Rio Claro-SP, Denise, Leiliane, Leonardo, Homero, Fabiana, Ethel, Fanny, Adriano, Diego dentre outros...

Ao amigo Leonardo Luiz Lyrio da Silveira por me mostrar o caminho das pedras.

À amiga Nuria Fernandez Castro pelo apoio na reta final da tese.

Ao Grupo Guidoni por ter cedido as amostras utilizadas neste trabalho e por ter permitido minha entrada em seus processos para a realização deste estudo.

Ao curso de Tecnologia em Rochas Ornamentais e todos os professores dos quais cito alguns: Alice, Delma, Edmundo, Cláudia, Edson, José Roberto, entre outros.

Ao CETEM pelo apoio na parte final da tese e, por fim, a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para que este trabalho fosse finalizado com sucesso.

“Nada pode estar perfeito, pronto ou terminado se não começar”  
(THIAGO M. BOLONINI)

## RESUMO

As rochas ornamentais estudadas conhecidas comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Golde* *Butterfly Green*, correspondem a quartzo-sienitos com hiperstênio extraídos no município de Barra de São Francisco-ES, Brasil, inserem-se na Suíte G5 (rochas graníticas com hiperstênio) no contexto do Órogeno Araçuaí. As rochas mostram grande similaridade composicional, textural e estrutural corroborada pela caracterização tecnológica, com resultados bem próximos dos sugeridos como limítrofes para rochas graníticas (exceção para o desgaste Amsler e o módulo de ruptura). No ataque químico o ácido clorídrico gerou alterações cromáticas severas por remover a resina e o hidróxido ferroso das fraturas e destruir e/ou liberar as inclusões de CO<sub>2</sub>. No envelhecimento acelerado, a variação de cor no *Butterfly Green* ( $\Delta E$  após 100 ciclos = 3,87) mostra que locais úmidos e expostos à luz solar podem, dependendo da quantidade de SO<sub>2</sub> na atmosfera, potencializar a ocorrência de manchamento e perda de lustro. A permeabilidade para o *Butterfly Green* ( $C = 0,0097$ ) indica que, além de ter sua superfície mais facilmente alterada, tais alterações podem penetrar mais em sua estrutura. Com relação à descaracterização o *Butterfly Gold* apresentou o menor tempo calculado (3,08 anos), seguido do *Butterfly Green* (3,91 anos) e do *Butterfly Beige* (16,03 anos). Ressalta-se que as estimativas calculadas não impedem suas aplicações em ambientes externos, pois procedimentos de limpeza podem ser aplicados para conservação. Na ciclagem térmica, os valores encontrados para os coeficientes de correlação entre as imagens das rochas indicam que, já nos primeiros 200°C, elas foram bastante afetadas sendo classificadas com descaracterização moderada associada à contração e dilatação cíclicas que desestruturam a rocha abrindo poros e aumentando sua capacidade de absorção de umidade, quando em processo de arrefecimento, causando oxidação de minerais ferro-magnesianos. O trabalho, como um todo, mostrou alternativas para compreender e para realizar a quantificação das modificações estéticas sofridas pelas rochas quando submetidas a solicitações extremas.

**Palavras-chave:** Rocha ornamental, colorimetria, análise de imagem, caracterização tecnológica.

## ABSTRACT

The studied dimension stones commercially known as Butterfly Beige, Butterfly Gold, and Butterfly Green, correspond to quartz-syenite with hypersthene extracted at the Barra de São Francisco-ES, Brazil and are part of the suite G5 (granitic rocks with hypersthene) in the context of Araçuaí Orogen. The rocks show very similar compositional, textural and structural supported by the technological characterization, with results very close of the suggested to granitic rocks (except for the Amsler wear and modulus of rupture). In the chemical attack hydrochloric acid showed severe color changes to remove the resin, and the ferrous hydroxide and destroy the fractures and/or liberate the CO<sub>2</sub> inclusions. In the accelerated aging, the color variation in Butterfly Green ( $\Delta E$  after 100 cycles = 3.87) shows that wet sites and exposed to sunlight sites can, depending on the amount of SO<sub>2</sub> in the atmosphere, enhance the occurrence of staining and loss of gloss. The permeability to the Butterfly Green ( $C = 0.0097$ ) indicates that, in addition to the surface more easily changed, such changes can penetrate more in its structure. With respect to the decharacterization the Butterfly Gold had the lowest calculated time (3.08 years), followed by the Green Butterfly (3.91 years) and Beige Butterfly (16.03 years). It is noteworthy that the derived estimates do not prevent your outdoor applications, as cleaning procedures can be applied for conservation. In the thermal test, the values found for the correlation coefficients between the images of these rocks indicate that, already in the first 200° C, they were very affected receiving the moderate decharacterization classification associated with the cycles of contraction and expansion that disrupt the rock opening pores and increasing its capacity moisture absorption when in cooling process, causing the oxidation of minerals. The work as a whole, presents alternatives to understand and perform the quantification of imposed aesthetic changes to the rocks when subjected to extreme requirements.

**Keywords:** Dimension stone, colorimetry, image analysis, technological characterization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Localização da mina onde foram coletadas as amostras .....	21
<b>Figura 2.</b> Mapa geológico, adaptado, da folha Mantena-MG.....	23
<b>Figura 3.</b> Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí.....	23
<b>Figura 4.</b> O padrão de cor CIELAB (à esquerda o plano a,b e à direita a esfera de cor). .....	25
<b>Figura 5.</b> Ilustração do padrão de cor RGB.....	27
<b>Figura 6.</b> Ilustração do padrão de cor HSI.....	27
<b>Figura 7.</b> O espectro eletromagnético visível compreendido entre os 400 nm e os 700nm. ....	28
<b>Figura 8.</b> Passos fundamentais no processamento digital de imagens. ....	29
<b>Figura 9.</b> Representação da digitalização de uma imagem contínua.....	30
<b>Figura 10.</b> Imagem de satélite segmentada.....	31
<b>Figura 11.</b> Imagem de satélite classificada por regiões semelhantes. ....	31
<b>Figura 12.</b> Ilustração do método de medição da permeabilidade no permeâmetro a gás. ....	35
<b>Figura 13.</b> Imagens das rochas ornamentais estudadas <i>Butterfly Beige, Gold e Green</i> . ....	38
<b>Figura 14.</b> Localização da mina onde foram coletadas as amostras.....	42
<b>Figura 15.</b> Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí.....	43
<b>Figura 16.</b> Recorte das imagens para comparação. ....	45
<b>Figura 17.</b> Mapa geológico, adaptado, da folha Mantena-MG.....	46
<b>Figura 18.</b> Rochas da Suíte Carlos Chagas presentes nas proximidades do corpo intrusivo em que as amostras foram coletadas. ....	46
<b>Figura 19.</b> Fotomicrografias das rochas da Suíte Carlos Chagas. ....	47
<b>Figura 20.</b> Feições geológicas encontradas na pedreira de onde foram coletadas as amostras. ....	48
<b>Figura 21.</b> Ilustração dos microclínio ovóide e da textura de reação. ....	49
<b>Figura 22.</b> Variedades do quartzo-sienito encontradas na pedreira/ afloramento estudado. ....	49
<b>Figura 23.</b> Placas polidas das rochas extraídas na pedreira estudada.....	50
<b>Figura 24.</b> Fraturas preenchidas e manchas de CO <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 25.</b> Fotomicrografias das rochas estudadas (quartzo-sienitos com hiperstênio).....	52
<b>Figura 26.</b> Fotomicrografia de um hiperstênio encontrado nas rochas objeto deste estudo....	53
<b>Figura 27.</b> Resultados dos ensaios da caracterização tecnológica.....	56
<b>Figura 28.</b> Corpos de prova do <i>Butterfly Beige</i> submetidos ao ensaio de ataque químico. ....	58
<b>Figura 29.</b> Corpos de prova do <i>Butterfly Beige</i> submetidos ao ensaio de ataque químico. ....	59

<b>Figura 30.</b> Localização da mina onde foram coletadas as amostras. ....	65
<b>Figura 31.</b> Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí. ....	66
<b>Figura 32.</b> Ilustração do método de medição da permeabilidade no permeômetro a gás. ....	70
<b>Figura 33.</b> Ilustração do resultado do envelhecimento acelerado para o <i>Butterfly Beige</i> . ....	71
<b>Figura 34.</b> Ilustração do resultado do envelhecimento acelerado para o <i>Butterfly Green</i> . ....	71
<b>Figura 35.</b> Evolução da reflectância espectral ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado na câmara com atmosfera saturada em SO <sub>2</sub> . ....	72
<b>Figura 36.</b> Dados colorimétricos (Padrão CIELab) para as rochas submetidas ao ensaio. ....	72
<b>Figura 37.</b> Ocorrência, em porcentagem, dos minerais identificados no centro dos pontos de medição da cor na superfície das amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado. ....	73
<b>Figura 38.</b> Controle de massa das rochas submetidas aos ciclos de envelhecimento acelerado. ....	73
<b>Figura 39.</b> Ilustração da cristalização de sulfetos e corrosões no <i>Butterfly Green</i> . ....	74
<b>Figura 40.</b> Permeabilidades medidas ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado. ....	74
<b>Figura 41.</b> Cristalização de sulfetos em descontinuidades em um microclínio (Mc). ....	75
<b>Figura 42.</b> Condições de preenchimento das microdescontinuidades nas rochas estudadas. ....	75
<b>Figura 43.</b> Localização da mina onde foram coletadas as amostras. ....	79
<b>Figura 44.</b> Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí. ....	81
<b>Figura 45.</b> Ilustração dos litotipos utilizados. ....	82
<b>Figura 46.</b> Representação do método utilizado para correlacionar imagens. ....	85
<b>Figura 47.</b> Ilustração dos valores extremos de <i>r</i> . ....	86
<b>Figura 48.</b> Exemplo de parte de um corpo de prova do <i>Butterfly Beige</i> utilizado no ensaio. ....	89
<b>Figura 49.</b> Exemplo de parte de corpo de prova do <i>Butterfly Gold</i> utilizado no ensaio. ....	91
<b>Figura 50.</b> Exemplo de corpo de prova do <i>Butterfly Green</i> utilizado no ensaio. ....	92
<b>Figura 51.</b> Tempo aproximado necessário à total descaracterização estética superficial. ....	92
<b>Figura 52.</b> Fotografias tiradas com o auxílio de uma câmera e uma lupa óptica binocular. ....	93
<b>Figura 53.</b> Localização da mina onde foram coletadas as amostras. ....	99
<b>Figura 54.</b> Mapa geológico, adaptado, da folha Mantena-MG. ....	101
<b>Figura 55.</b> Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí. ....	102
<b>Figura 56.</b> Digitalizações das superfícies polidas dos litotipos ensaiados. ....	103
<b>Figura 57.</b> Esquema de corte dos corpos de prova e o posicionamento dos perfis. ....	105
<b>Figura 58.</b> Esquema de comparação entre imagens do <i>Plugin Image Correlator, ImageJ</i> . ....	105

<b>Figura 59.</b> Ilustração das modificações estéticas causadas às rochas pelas exposições a diferentes temperaturas.....	107
<b>Figura 60.</b> Correlações entre imagens de rochas expostas a diferentes temperaturas .....	108
<b>Figura 61.</b> Leituras RGB (área) para amostras dos quartzo-sienitos com hiperstênio estudados expostas a diferentes temperaturas. Evolução das cores ao longo do aquecimento .....	109
<b>Figura 62.</b> Planos de clivagem preenchidos por Fe(OH) <sub>2</sub> no <i>Butterfly Green</i> . .....	109
<b>Figura 63.</b> Leituras dos perfis RGB para o <i>Butterfly Beige</i> para diferentes temperaturas ....	111
<b>Figura 64.</b> Leituras dos perfis RGB para o <i>Butterfly Gold</i> para diferentes temperaturas. ....	112
<b>Figura 65.</b> Leituras dos perfis RGB para o <i>Butterfly Green</i> para diferentes temperaturas. ...	113

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resumo das características petrográficas das rochas da pedreira estudada.....	50
<b>Tabela 2.</b> Resultados dos ensaios de caracterização tecnológica. ....	53
<b>Tabela 3.</b> Resultados da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.....	54
<b>Tipo</b> .....	54
<b>Tabela 4.</b> Relação de densidades e porcentagens minerais.....	54
<b>Tabela 5.</b> Resultados, em porcentagem, da perda de brilho das rochas no ataque químico. ....	57
<b>Tabela 6.</b> Ilustração e descrição das rochas utilizadas.....	67
<b>Tabela 7.</b> Configuração do teste de envelhecimento acelerado.....	68
<b>Tabela 8.</b> Etapas e procedimentos adotados para realização dos trabalhos.....	69
<b>Tabela 9.</b> Configurações e propriedades medidas pelo espectrofotômetro. ....	69
<b>Tabela 10.</b> Quantidades e dimensões dos corpos de prova utilizados para o ensaio.....	83
<b>Tabela 11.</b> Configuração do teste de envelhecimento acelerado.....	83
<b>Tabela 12.</b> Etapas e procedimentos adotados para realização dos trabalhos.....	84
<b>Tabela 13.</b> Classificação relacionada ao Coeficiente de Correlação de Pearson.....	86
<b>Tabela 14.</b> Resultados de $r$ para as imagens das amostras testadas.....	88
<b>Tabela 15.</b> Progressão aritmética para o <i>Butterfly Beige</i> .....	88
<b>Tabela 16.</b> Progressão aritmética para o <i>Butterfly Gold</i> .....	90
<b>Tabela 17.</b> Progressão aritmética para o <i>Butterfly Green</i> .....	91
<b>Tabela 18.</b> Tempo aproximado necessário para a total descaracterização superficial. ....	92
<b>Tabela 19.</b> Configuração do experimento, tempos, temperaturas e números de exposições. ....	104
<b>Tabela 20.</b> Classificação relacionada ao coeficiente de correlação de Pearson. ....	106
<b>Tabela 21.</b> Média das Leituras RGB (área) e coeficientes de correlações entre as imagens. ....	108

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CAPES - Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CEPGIST - Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico de Lisboa
- CIE - *Commision Internationale d'Éclaireage*
- CNPQ - Conselho Nacional De Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- CPRM – Serviço Geológico do Brasil
- HSI - *Hue, Saturation, Intensity*
- IST - Instituto Superior Técnico – IST
- JPEG - *Joint Photographic Experts Group*
- PDI - Processamento Digital de Imagem
- PMI - *Porous Materials, Inc.*
- SIRGAS - Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas
- TIFF - *Tagged Image File Format*
- UNESP - Universidade Estadual Paulista “Julio de mesquita Filho”

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	18
1.1 INTRODUÇÃO.....	18
1.2 OBJETIVOS.....	20
1.2.1 Objetivo geral .....	20
1.2.2 Objetivos específicos .....	20
1.3 LOCALIZAÇÃO DA MINA EXTRATORA DAS ROCHAS ESTUDADAS.....	21
CAPÍTULO 2 .....	22
2.1 ESTADO DA ARTE .....	22
2.1.1 Contexto geológico regional.....	22
2.1.2 Conceitos gerais sobre colorimetria, reflectância espectral, análise de imagem, alterabilidade por exposição ao SO <sub>2</sub> , permeamtria por intrusão a gás e fadiga térmica.....	24
2.1.2.1 Colorimetria .....	24
2.1.2.2 Análise de imagem .....	28
2.1.2.3 Envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO <sub>2</sub> .....	32
2.1.2.4 Permeamtria por intrusão a gás (NO <sub>2</sub> ).....	34
2.1.2.5 Fadiga térmica .....	35
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	37
2.2.1 Materiais utilizados.....	37
2.2.2 Métodos utilizados.....	38
CAPÍTULO 3 .....	40
3.1 ARTIGO 1 – CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA E CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS QUARTZO SIENITOS COM HIPERSTÊNIO <i>BUTTERFLY BEIGE E BUTTERFLY GREEN</i> .....	40
3.1.1 Autores.....	40
3.1.2 Resumo.....	40
3.1.3 Abstract.....	41
3.1.4 Introdução .....	41
3.1.5 Contexto geológico regional.....	42
3.1.6 Materiais e métodos utilizados .....	44
3.1.7 Resultados e discussão .....	45

3.1.7.1 Aspectos Geológicos da mina onde as amostras foram coletadas.....	45
3.1.7.2 Resultados da caracterização tecnológica .....	50
3.1.8 Conclusões .....	60
3.1.9 Agradecimentos .....	61
CAPÍTULO 4 .....	62
4.1 ARTIGO 2 - COLORIMETRIA E PERMEAMETRIA APLICADAS À AVALIAÇÃO DAS ROCHAS ORNAMENTAIS <i>BUTTERFLY</i> BEIGE, <i>BUTTERFLY</i> GOLD E <i>BUTTERFLY</i> GREEN SUBMETIDAS AO ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	62
4.1.1 Autores.....	62
4.1.2 Resumo.....	62
4.1.3 Abstract.....	63
4.1.4 Introdução .....	64
4.1.5 Contexto geológico regional.....	65
4.1.6 Materiais e métodos .....	67
4.1.7 Resultados e discussão .....	70
4.1.8 Conclusões .....	75
4.1.9 Agradecimentos .....	76
CAPÍTULO 5 .....	77
5.1 ARTIGO 3 - UTILIZAÇÃO DA PROGRESSÃO ARITMÉTICA DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA PREVISÃO DA DESCARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE ROCHAS ORNAMENTAIS. ....	77
5.1.1 Autores.....	77
5.1.2 Resumo.....	77
5.1.3 Abstract.....	78
5.1.4 Introdução .....	79
5.1.5 Contexto geológico regional.....	80
5.1.6 Materiais e métodos .....	82
5.1.7 Resultados .....	88
5.1.8 Conclusões .....	94
5.1.9 Agradecimentos .....	95
CAPÍTULO 6 .....	96

6.1 ARTIGO 4 - ANÁLISES DE COR E IMAGEM DAS ROCHAS ORNAMENTAIS EXPOSTAS A ALTAS TEMPERATURAS <i>BUTTERFLY BEIGE</i> , <i>BUTTERFLY GOLD</i> E <i>BUTTERFLY GREEN</i> .....	96
6.1.1 Autores.....	96
6.1.2 Resumo.....	96
6.1.3 Abstract.....	97
6.1.4 Introdução.....	98
6.1.5 Contexto geológico regional.....	100
6.1.6 Materiais e métodos.....	102
6.1.7 Resultados e discussão.....	106
6.1.8 Conclusões.....	114
6.1.9 Agradecimentos.....	115
CAPÍTULO 7.....	116
7.1 CONCLUSÕES.....	116
CAPÍTULO 8.....	122
8.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
ANEXOS.....	132
ANEXO I.....	133
DIGITALIZAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DO ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA COM ATMOSFERA SATURADA EM SO <sub>2</sub> : “COLORIMETRIA”.....	133

# CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUÇÃO

As rochas designadas ornamentais ou pedras naturais são bastante empregadas na construção civil seja na decoração, no revestimento de interiores (pisos e paredes), de fachadas (revestimentos verticais) ou como elementos estruturais. Entretanto, deve-se atentar para os problemas decorrentes das escolhas inadequadas para suas aplicações por serem expostas a condições ambientais diversas e necessitarem de cuidados de caráter técnico para que haja a preservação de sua função estética de decoração.

No caso específico das rochas estudadas neste trabalho as alterações cromáticas e a perda da capacidade de manutenção do brilho, evidenciadas em observações feitas a partir de placas aplicadas como revestimentos em ambientes externos (fachadas), foram os problemas que desencadearam todos os testes e análises presentes nesta tese. Visto isso, a melhor medida preventiva para esses problemas é a correta especificação das rochas, frente aos usos pretendidos, resultando na escolha das melhores opções para aplicação de cada variedade e fornecendo maior confiabilidade às suas utilizações na construção civil.

Para ser capaz de fornecer tais indicações é preciso conhecer propriedades intrínsecas às rochas (cor, textura, estrutura, resistência físico-mecânica e resistência química) inteiramente relacionadas às feições impostas ao corpo rochoso de onde são extraídas. Diante disto, para compreender melhor as características das variedades estudadas foram realizadas atividades de campo e laboratoriais em duas fases:

- A primeira, realizada no Brasil, com auxílio do CNPQ (Conselho Nacional De Desenvolvimento Científico e Tecnológico) no Laboratório de Rochas Ornamentais do Departamento de Petrologia e metalogenia – DPM do Instituto de Geociências e Ciências

Exatas - IGCE, através do Programa de Pós-graduação em Geologia Regional da Universidade Estadual Paulista “Julio de mesquita Filho” – UNESP, Campus de Rio Claro – SP, consistiu na realização de ensaios de caracterização tecnológica tais como: análise petrográfica, determinação dos índices físicos e determinação das resistências à compressão uniaxial, ao desgaste abrasivo *Amsler*, às flexões em 3 e 4 pontos, ao impacto de corpo duro e ao ataque químico.

- A segunda etapa foi realizada, na modalidade sanduíche, com auxílio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES em Portugal, no Instituto Superior Técnico – IST, Lisboa, em seu Centro de Petrologia e Geoquímica - CEPGIST do Departamento de Geologia e Geoquímica. No IST foram realizados os testes de envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>, permeamtria por intrusão a gás, fadiga térmica, colorimetria e análise de imagem.

Esta tese é apresentada no formato de artigo sem conformidade com o regulamento do Programa de Pós-graduação em Geologia Regional do IGCE –Unesp e dividida em 8 (oito) capítulos dispostos da seguinte maneira:

- Capítulo 1. Corresponde à introdução da tese e apresenta os problemas que desencadearam os trabalhos realizados nesta tese;

- Capítulo 2. Corresponde ao estado da arte onde são citadas as principais referências, acerca dos temas abordados na tese, encontradas na bibliografia;

- Capítulo 3. Corresponde ao primeiro artigo, já submetido à revista *Geociências da Unesp*, e trata da contextualização geológica e da caracterização tecnológica dos quartzos sienitos com hiperstênio *Butterfly Beige e Butterfly Green* visando orientar suas aplicações como rochas para revestimento;

- Capítulo 4. Corresponde ao segundo artigo e trata da colorimetria e da permeamtria aplicadas à avaliação de rochas submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>. Sua submissão será realizada ao periódico denominado *Construction and Building Materials*;

- Capítulo 5. Corresponde ao terceiro artigo e trata da utilização do conceito da progressão aritmética do coeficiente de correlação de Pearson, calculado com base na correlação entre imagens, para a previsão de tempo necessário à total descaracterização superficial das rochas expostas ao envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>. Sua submissão será realizada ao periódico denominado *Construction and Building Materials*;

- Capítulo 6. Corresponde ao quarto artigo e trata das análises de cor e imagem dos quartzo-sienitos com hiperstênio *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green* expostos a altas temperaturas. Este trabalho também já foi submetido à revista Geociências da Unesp;

- Capítulo 7. Capítulo de conclusão que engloba as principais conclusões obtidas a partir dos capítulos de 3, 4, 5 e 6 e;

- Capítulo 8. Referências bibliográficas.

A tese apresenta ainda o Anexo I que corresponde às digitalizações dos corpos de prova utilizados para as medições de cor e reflectância espectral durante no teste de envelhecimento acelerado.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo geral**

O principal objetivo desta tese é indicar as melhores opções para aplicação, como rochas ornamentais, de três quartzo-sienitos com hiperstênio conhecidos comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Golde* *Butterfly Green* que ocorrem em um mesmo maciço magmático em Itaperuna, distrito de Barra de São Francisco – ES.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

De forma mais específica objetiva-se:

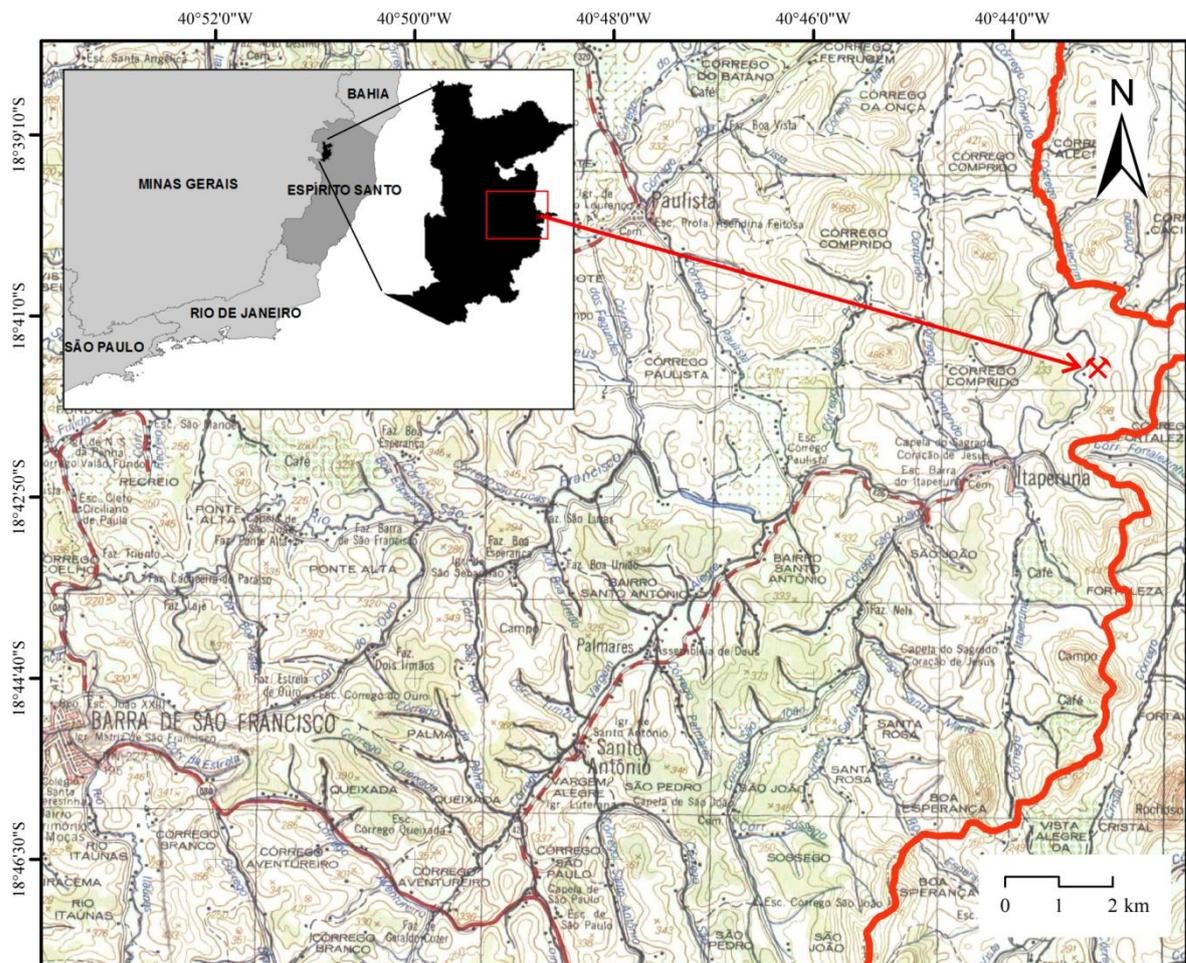
- Definir aspectos geológicos, petrográficos e tecnológicos que indiquem o melhor local de aplicação para cada litotipo;
- Definir a resistência aos ciclos de envelhecimento acelerado e avaliar os prós e os contras da aplicação dos materiais testados em regiões com elevada concentração de SO<sub>2</sub> na atmosfera.
- Auxiliar na previsão, em anos, do tempo necessário para que as rochas estudadas percam completamente suas características originais, principalmente de cor, quando aplicadas em regiões com elevada concentração de SO<sub>2</sub> na atmosfera;
- Analisar os efeitos causados pela exposição a elevadas temperaturas às aparências estéticas destas rochas ornamentais, principalmente no que diz respeito à cor.

### 1.3 LOCALIZAÇÃO DA MINA EXTRATORA DAS ROCHAS ESTUDADAS

A mina onde são extraídos os litotipos cujas amostras foram coletadas para realização dos estudos relacionados a este trabalho está localizada cerca de 30 km a Nordeste da sede municipal de Barra de São Francisco, no distrito de Itaperuna (Figura 1), na folha topográfica em escala 1:100.00 do município de Mantena – MG (SE-24Y-A-VI). Em relação ao estado do Espírito Santo, a mina de onde foram coletadas as amostras fica na região Noroeste (Figura 1) distando, cerca de 260 km da capital Vitória e fazendo fronteira com os municípios de Vila Pavão, Mantena, Ecoporanga, Águia Branca, Nova Venécia e Água Doce do Norte.

A mina está inserida no processo DNPM nº 890.588/1988, cuja titular é a empresa Mineração Guidoni Ltda., extratora e fornecedora dos materiais pétreos que serviram de base para as análises realizadas nesta tese.

**Figura 1.** Localização da mina onde foram coletadas as amostras.



**Legenda:** A linha sinuosa em vermelho mostra a divisa entre os municípios de Barra de São Francisco - ES e Nova Venécia – ES. *Datum* SIRGAS 2000.

## CAPÍTULO 2

### 2.1 ESTADO DA ARTE

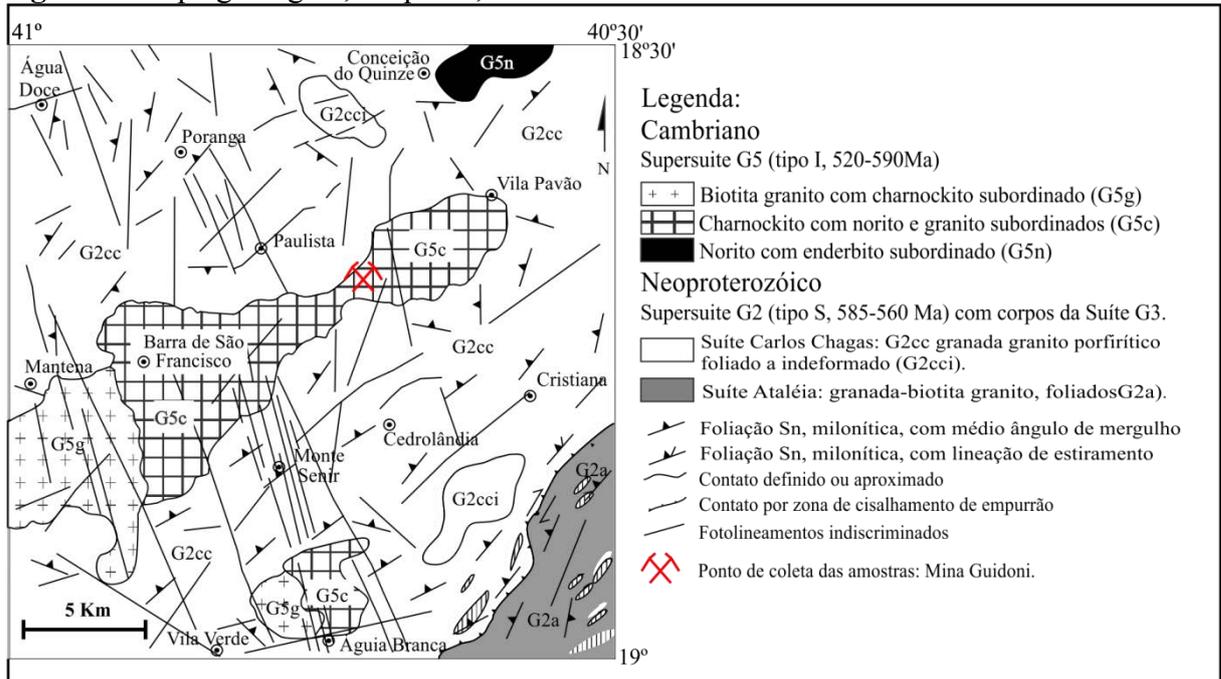
Neste capítulo da tese são abordados aspectos de cunho geral como o enquadramento geológico regional e os conceitos referentes, por exemplo, à colorimetria (padrões de cor RGB, IHS e CIELab), ao envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>, à análise de imagem e à permeamtria por intrusão à gás, uma vez que as revisões acerca dos trabalhos anteriores pertinentes a cada artigo/capítulo encontram-se no corpos de texto dos mesmos.

#### 2.1.1 Contexto geológico regional

As rochas estudadas são extraídas em um maciço que aflora sob a forma de um corpo intrusivo alongado com aproximadamente 35 km de eixo maior de direção NE-SW (Figura 2). Este corpo intrusivo insere-se no contexto do Orógeno Araçuaí (PEDROSA-SOARES et al., 1992, 2001, 2006, 2007; MARTINS et al., 2004; MARSHAK et al., 2006; ALKIMIN et al., 2007; NOCE et al., 2007; CPRM, 2007a) que, segundo texto publicado pela CPRM (2007a), guarda marcantes evidências dos estágios pré-colisional (630-585 Ma), sin-colisional (585-560 Ma), tardi-colisional (560-535 Ma) e pós-colisional (530-490 Ma).

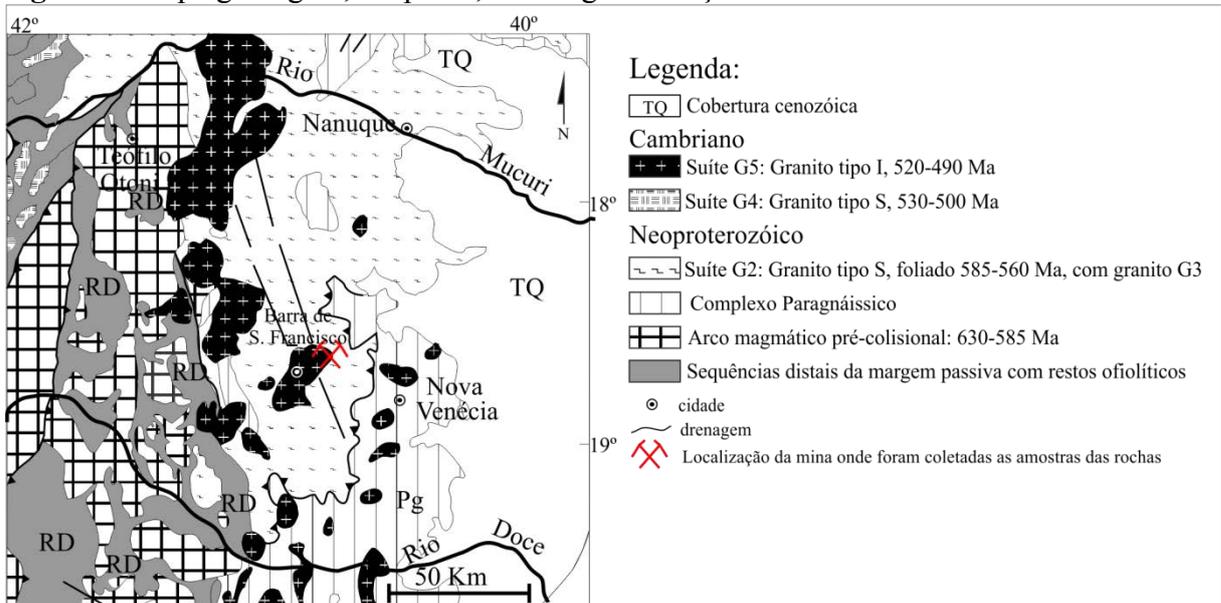
No estágio pré-colisional (630-585 Ma), acrecionário, foi edificado um arco magmático cálcio-alcalino em ambiente de margem continental ativa (Figura 3), constituída por batólitos tonalíticos a granodioríticos, ricos em autólitos dioríticos e máficos, deformados, que registram a foliação regional em fácies anfibolito a granulito. Denominações locais desta suíte são Galiléia, São Vítor, Mascarenhas e várias outras.

**Figura 2.** Mapa geológico, adaptado, da folha Mantena-MG.



Fonte: Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2006).

**Figura 3.** Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí.



Fonte: Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2007)

Entre os estágios pré-colisional e sin-colisional ocorreu sedimentação dos protólitos do complexo paragnáissico (Figura 3) da região setentrional do Espírito Santo, que contém zircões detríticos com idades entre 630 e 600 Ma. A rocha predominante neste complexo é um gnaiss peraluminoso (rico em granada, cordierita e/ou sillimanita) que atingiu metamorfismo da fácies granulito.

Na região da Folha de Mantena – MG, as unidades aflorantes do Orógeno correspondem a Supersuítas G5 (Cambriano) e G2 (Neoproterozóico) (PEDROSA-SOARES et al., 2006). Os autores, em 2007, classificam as Supersuítas como Suíte G5 (Cambriano), na qual o corpo intrusivo de onde são extraídas as rochas utilizadas neste estudo está inserido e Suíte G2 (Neoproterozóico), como mostram as figura 2 e 3. Roncato Júnior (2009), entretanto, coloca o Orógeno Araçuaí subdivido, na região da folha geológica de Mantena-MG, entre a Cambriana Suíte Intrusiva Aimorés (Charnockito) e a Neoproterozóica Suíte Carlos Chagas (deformada). Tais subdivisões classificam de forma particular o mesmo conjunto de rochas.

A suíte G5, de maneira geral, é constituída de intrusões graníticas do Tipo I, livres da foliação regional, cuja ocorrência se limita ao núcleo do orógeno. Estas intrusões podem conter fácies charnockíticas e enderbíticas. Na porção sul do orógeno, em decorrência da exposição de nível crustal mais profundo, são comuns os plútons zonados que mostram núcleos (raízes) de composição básica. A composição predominante das intrusões G5 varia de monzogranito a sienogranito, geralmente porfirítico a sub-porfirítico, com frequentes enclaves máficos e eventuais xenólitos de rocha encaixante. Feições de mistura mecânica (*mingling*) e química (*mixing*) de magmas são comuns nesta unidade (ALMEIDA, 2004).

## **2.1.2 Conceitos gerais sobre colorimetria, reflectância espectral, análise de imagem, alterabilidade por exposição ao SO<sub>2</sub>, permeamtria por intrusão a gás e fadiga térmica**

### 2.1.2.1 Colorimetria

As primeiras aplicações industriais da espectrofotometria e colorimetria foram feitas pela indústria de tintas. O principal objetivo era tentar manter lotes de pintura o mais semelhantes quanto possível e para minimizar as diferenças ao retocar uma determinada pintura. Qualquer um que teve a pintura de seu veículo danificada e reparada saberá o quão bem isso pode ser feito hoje em dia. E a indústria de impressão enfrentou, basicamente, o mesmo desafio. Reimpressões devem se parecer com a impressão inicial e devem sempre ter a mesma impressão de cor, não importa o método utilizado (HEIDELBERG, 2014).

Estudos pioneiros da colorimetria de rochas foram realizados por Massa et al. (1990) em rochas italianas, por Costa e Delgado (1994a, 1994b), por Zezza et al. (1995) em rochas do mediterrâneo, Zezza (1995) em rochas gregas, por Gonzalez (1996), por Iñigo (1996) e por Hunt (1996).

A colorimetria ou especificação e quantificação de cores, em rochas ornamentais, pode ser feita através de dois métodos: um direto e outro indireto.

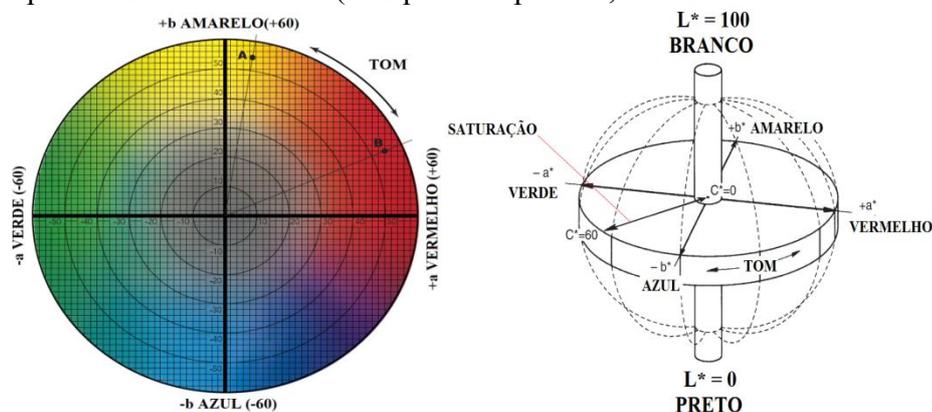
O método direto consiste na aquisição de cor, por intermédio de colorímetros e espectrofotômetros, diretamente na superfície a ser analisada a exemplo dos trabalhos realizados por Figueiredo et al.(2004), Souza et al. (2008), Gokay e Gondugdu (2008), Pouli (2010). Já o método indireto, consiste na obtenção dos dados de cor a partir de imagem digitalizada da superfície a ser analisada como realizado, por exemplo, por Motoki et al. (2006a) e Baykan (2010) que, por vezes, utilizam técnicas de análise de imagem para obtenção dos resultados colorimétricos.

Dentre os padrões de cor mais utilizados nas análises colorimétricas de rochas ornamentais podemos citar três principais: o CIELAB, o RGB e o IHS.

O sistema de referência CIE (*Commision Internationale d'Éclairage*) 1931, foi padronizado em 1976 como um espaço de cor uniforme e, mesmo com algumas limitações nas zonas escuras de seu espaço de cor, é amplamente utilizado na ciência da cor e em aplicações de engenharia (SHARMA et al. 2012).

O CIELAB consiste na interação dos campos que correspondem às cores: verde, amarelo, azul, vermelho, branco e preto (figura 4). Neste sistema a interação entre os valores ao longo dos eixos a, b e L determina a cor medida em um objeto qualquer. O eixo “a” comporta valores entre (+) 60 (Vermelho) e (-) 60 (Verde), o eixo “b” possui os mesmo limites de valor representando cores diferentes: (+) 60 (Amarelo) e (-) 60 (Azul). Além destes valores, com este padrão, é possível medir a saturação (C) e o tom (H) e também são possíveis os cálculos das variações destes parâmetros indicadas pelo símbolo delta ( $\Delta$ ), ou seja,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta L$ ,  $\Delta C$ ,  $\Delta H$  e a variação total de cor ( $\Delta E$ ).

**Figura 4.** O padrão de cor CIELAB (à esquerda o plano a,b e à direita a esfera de cor).



**Fonte:** Adaptado de X-Rite (2013).

Estes valores e variações são calculados de acordo com as equações de 1 a 7 descritas em CIE (1976 apud Figueiredo et al., 2004) e servem para avaliar alterações cromáticas ocorridas em um determinado intervalo. O valor de saturação (C) é calculado a partir da equação 1.

$$C = \sqrt{(a)^2 + (b)^2} \quad \text{Equação (1)}$$

Um exemplo de aplicação em rochas ornamentais é a avaliação da cor ao longo dos ciclos de alteração acelerada em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>. Neste teste, as cores são medidas após cada determinada quantidade de ciclos e comparadas com as cores iniciais (rocha sã) através dos cálculos das variações expressos nestas equações:

- Variação da cromaticidade ao longo do eixo verde-vermelho:

$$\Delta a = a \text{ (amostra)} - a \text{ (padrão)} \quad \text{Equação (2)}$$

- Variação da cromaticidade ao longo do eixo azul-amarelo:

$$\Delta b = b \text{ (amostra)} - b \text{ (padrão)} \quad \text{Equação (3)}$$

- Variação da luminosidade:

$$\Delta L = L \text{ (amostra)} - L \text{ (padrão)} \quad \text{Equação (4)}$$

- Variação da saturação:

$$\Delta C = C \text{ (amostra)} - C \text{ (padrão)} \quad \text{Equação (5)}$$

- Variação do tom:

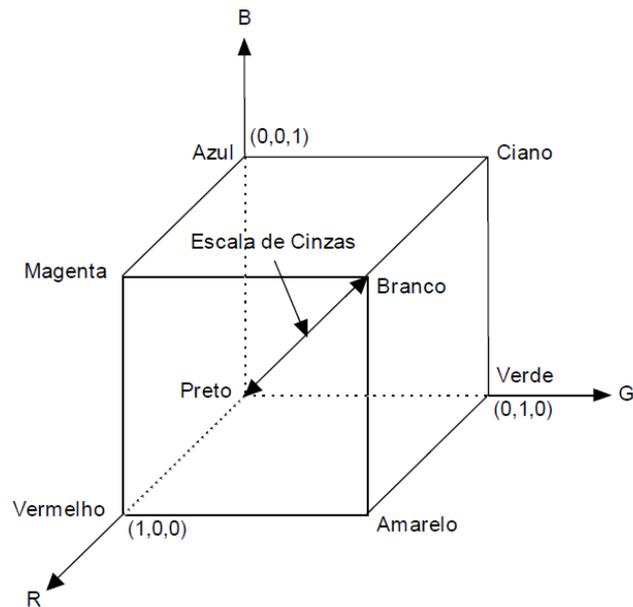
$$\Delta H = H \text{ (amostra)} - H \text{ (padrão)} \quad \text{Equação (6)}$$

- Variação total de cor:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad \text{Equação (7)}$$

O modelo RGB como mostra Marques Filho e Vieira Neto (1999), é baseado em um sistema de coordenadas cartesianas, que pode ser visto como um cubo onde três de seus vértices são as cores primárias, outros três as cores secundárias, o vértice junto à origem é o preto e o mais afastado da origem corresponde à cor branca, conforme ilustra a figura 5. Neste modelo, a escala de cinza se estende através de uma linha (a diagonal do cubo) que sai da origem (preto) até o vértice mais distante dela (branco). Por conveniência, geralmente assume-se que os valores máximos de R, G e B estão normalizados na faixa de 0 a 1 (Figura 5).

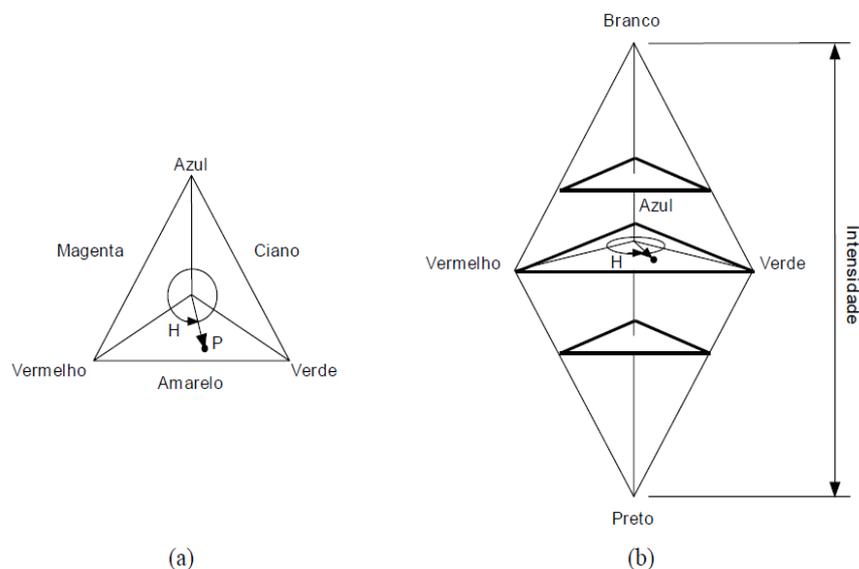
**Figura 5.** Ilustração do padrão de cor RGB.



**Fonte:** Adaptado de Marques Filho e Vieira Neto (1999)

O padrão HSI (*Hue, Saturation, Intensity*) permite separar as componentes de matiz, saturação e intensidade da informação de cor em uma imagem, da forma como o ser humano as percebe. Geometricamente, o modelo HSI pode ser visto como um sólido, indicado na figura 6a, cujos cortes horizontais produzem triângulos (figura 6b) nos quais os vértices contêm as cores primárias e o centro corresponde à combinação destas cores em iguais proporções. Esta combinação estará mais próxima do preto ou do branco, conforme a altura em que o corte tenha sido efetuado (MARQUES FILHO e VIEIRA NETO, 1999).

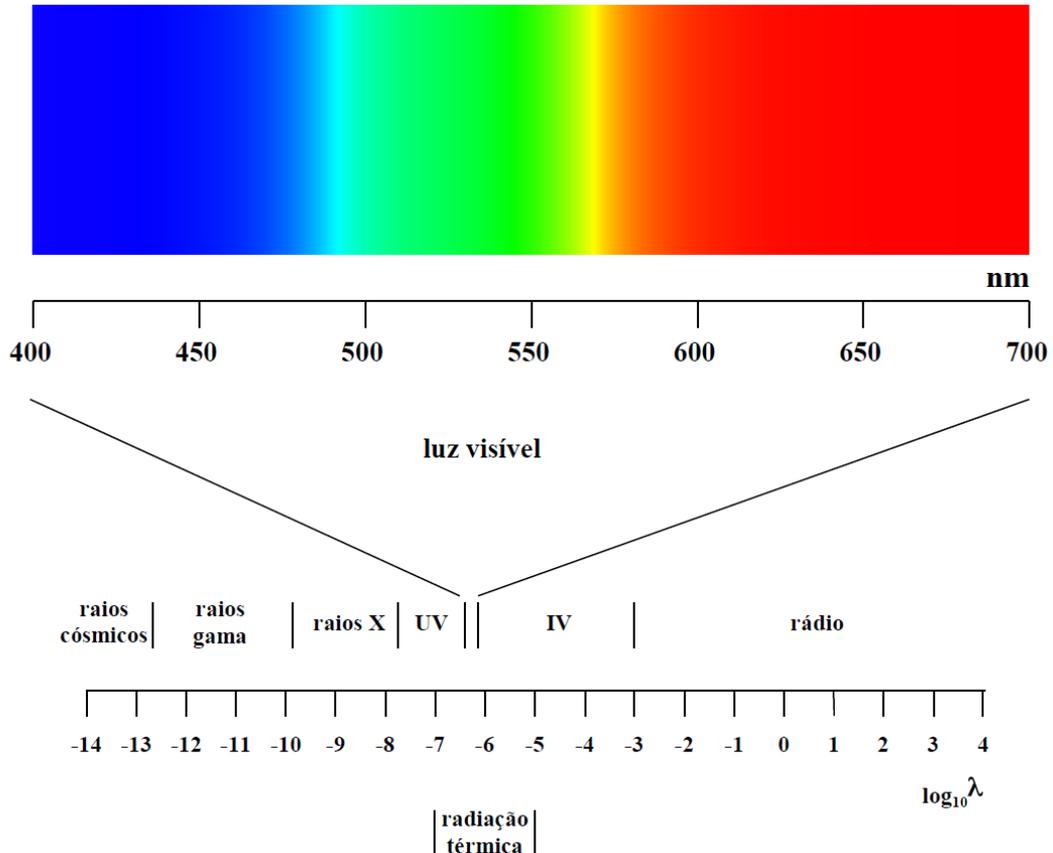
**Figura 6.** Ilustração do padrão de cor HSI.



**Fonte:** Adaptado de Marques Filho e Vieira Neto (1999)

A reflectância espectral, no caso das rochas ornamentais, é medida no campo que abrange o espectro visível. Este está compreendido entre os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 400 nm e 700 nm (figura 7).

**Figura 7.** O espectro eletromagnético visível compreendido entre os 400 nm e os 700nm.



**Fonte:** Lopes (2013).

### 2.1.2.2 Análise de imagem

Nas rochas ornamentais esta ferramenta vem sendo utilizada para analisar diversos aspectos relacionados à quantificação, qualificação e manutenção das propriedades estéticas das rochas.

De forma pioneira, Aires-Barros et al. (1991a) utilizaram a análise de imagem com base na morfologia matemática binária para definição de um índice de alterabilidade de rochas ornamentais.

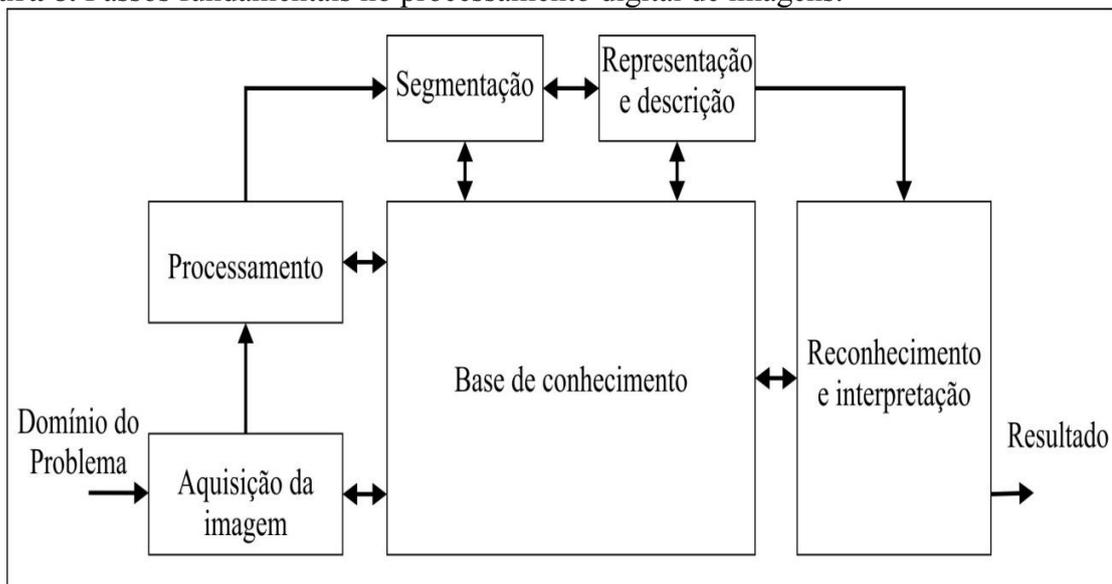
Aires-Barros et al., (1991b) aplicaram uma perfilômetro de linhas para analisar a alteração e a alterabilidade de rochas ornamentais carbonatadas.

Motoki et al. (1999, 2000, 2001, 2003a, 2003b, 2005a, 2005b, 2005c, 2005d, 2006b, 2006c, 2007) e Campello (2003, 2005a, 2005b) utilizaram técnicas advindas dessa ferramenta como prerrogativa para, além da analisar forma de minerais e , por vezes, suas relações com resultados de ensaios mecânicos, a criação de uma nova nomenclatura de rochas ornamentais, baseada na identificação e quantificação de suas cores, extraídas de um dado matricial (imagem), no sistema HSI (*Hue, Saturation, Intensity*) de cor, com o auxílio de um programa de computador.

A disciplina que trata da análise de imagem é denominada Processamento Digital de Imagem (PDI), nome traduzido do inglês *Digital Image Processing* (DIP).

Gonzalez e Woods (1993) mostram em seu livro os passos fundamentais a seguir para processar digitalmente uma imagem (Figura 8).

**Figura 8.** Passos fundamentais no processamento digital de imagens.



**Fonte:** Modificado de Gonzalez e Woods (1993).

Campello (2006) apresenta, dentre outras, as definições de:

**- Imagens digitais:**

São representadas por matrizes do tipo  $a[m,n]$ , podendo ser entendidas como o resultado da representação em um espaço discreto bidimensional (2D). É o resultado do processo de amostragem de uma dada imagem (contínua)  $a(x,y)$  devido a digitalização a partir de um espaço contínuo 2D.

O efeito do processo de digitalização pode ser visualizado na figura 9, em que a imagem  $a(x,y)$  contínua é subdividida em N linhas e M colunas.

A interseção entre uma linha e uma coluna é denominada *pixel* (*picture element*). O *pixel* pode assumir valores que podem ser relacionados a variáveis como o tempo ( $t$ ), profundidade ( $z$ ), cor ( $\lambda$ ) etc.

Para o caso de imagens em tons de cinza, por exemplo, o pixel pode assumir apenas valores inteiros que vão de 0 a 255 (sistema de 8 bits).

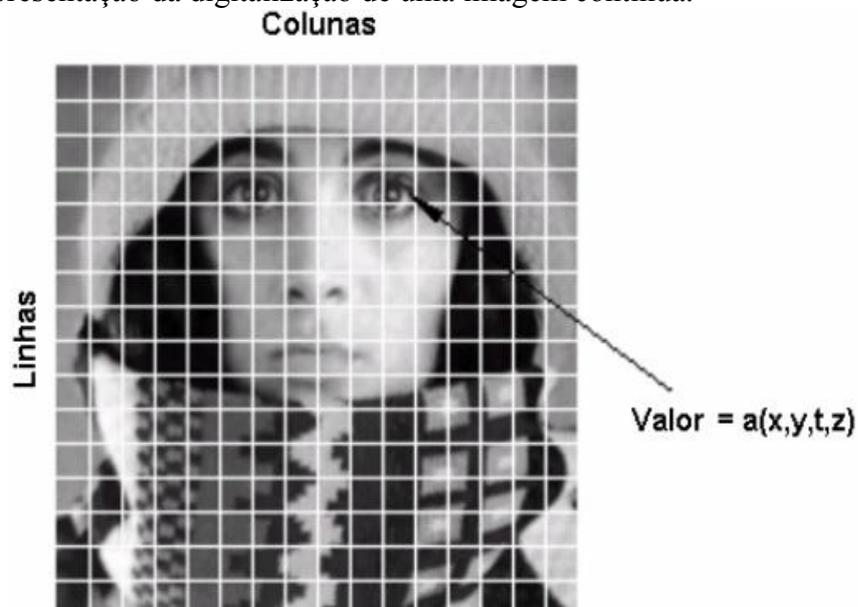
#### - Segmentação de imagens digitais:

A segmentação uma imagem digital, pode ser definida como as suas partições cada uma contendo agrupamentos de propriedades específicas e semelhantes.

Em uma imagem segmentada, as figuras elementares, não são apenas *pixels* e sim conjuntos de *pixels* conectados.

No processo de segmentação, divide-se a imagem em regiões que devem corresponder às áreas de interesse da aplicação. Entende-se por regiões um conjunto de *pixels* contíguos, que possuam propriedades em comum, por exemplo, níveis de cinza similares. A divisão em porções consiste basicamente em um processo de crescimento de regiões, de detecção de bordas ou de detecção de bacias.

**Figura 9.** Representação da digitalização de uma imagem contínua.

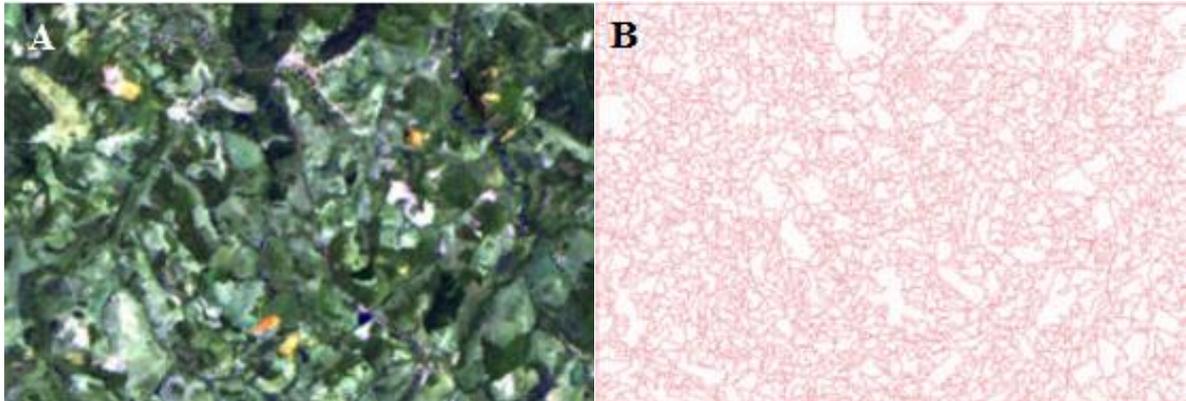


**Legenda:** Matriz do tipo [16,16], o pixel na coordenada [m=10, n=4], tem valor 110 para a variável brilho. **Fonte:** Modificado de Young (1998 apud Campello, 2006).

As imagens segmentadas permitem a realização de investigações e comparações entre os objetos presentes em cada região da imagem (vizinho, borda ou adjacência). As técnicas de segmentação de imagens permitem a realização de análises quantitativas durante os processos

de interpretação e discriminação de dados, referentes a uma dada imagem. A figura 10 mostra uma imagem segmentada.

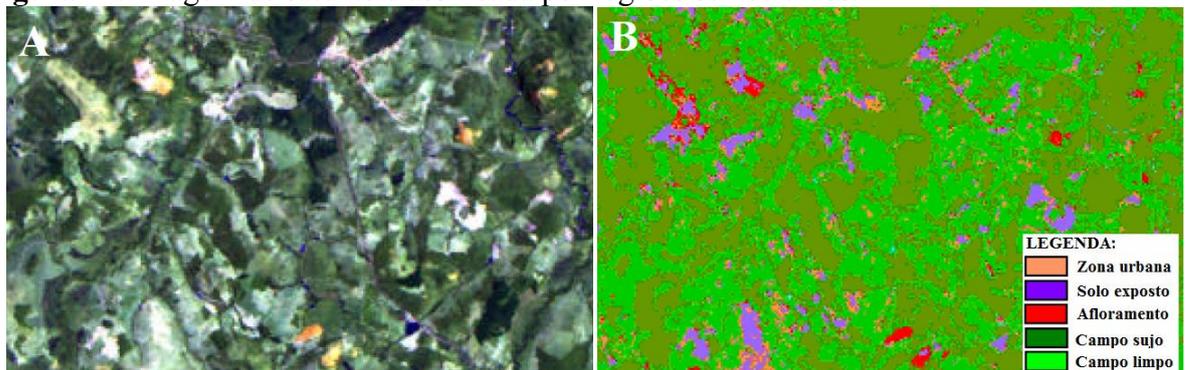
**Figura 10.** Imagem de satélite segmentada.



**Legenda:** (A) Imagem ETM+ (RGB753), (B) Imagem segmentada, similaridade = 20 e área em *pixels* = 120. **Fonte:** Campello (2006).

- **Classificação de imagens:** As técnicas de classificação de imagens são utilizadas com frequência em sensoriamento remoto para mapear áreas correspondentes aos temas de interesses. Essas permitem a extração de informações das imagens no sentido do reconhecimento de padrões e objetos homogêneo e seus classificadores podem ser divididos em *pixel a pixel* e por regiões. Nos classificadores por regiões (figura 11) a informação das bordas de um conjunto de *pixels* similares é utilizada para separar regiões, unindo área com a mesma textura em função de suas características espaciais e espectrais.

**Figura 11.** Imagem de satélite classificada por regiões semelhantes.



**Legenda:** (A) Combinação RGB 753; (B) Imagem classificada. **Fonte:** adaptado de Campello (2006).

Outras técnicas de análise de imagem também são empregadas no estudo de rochas ornamentais, inclusive em concomitância com outras análises utilizadas para testar a integridade físico-química das mesmas. Torquato et al. (2008) descrevem, minuciosamente,

um método para análise de imagens de rochas com o uso da morfologia matemática. Torquato et al. (2008) em estudo realizado através da análise de imagem, em três litotipos graníticos cearenses expostos ao ensaio em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>, afirmam que a análise de imagem se constitui numa técnica de extrema importância com o papel principal de descrever quantitativamente, imagens de proveniências muito diversificadas, deixando antever a possibilidade de estabelecer correlações entre parâmetros morfológicos e outras propriedades (químicas, físicas, mecânicas, geológicas, biológicas, etc.) dos objetos ou materiais estudados. A análise de imagem possui diversas aplicações dentro no âmbito das rochas ornamentais. Dentre elas estão ainda, o mapeamento de eflorescências (VÁZQUEZ et al., 2011), o controle de patologias (MOURA et al., 2011), para classificação textural estatística (UMURANI et al., 2008), demonstração de alterações em plataforma *web* (STEFANI, 2013) entre outros.

#### **- Software livre e de estrutura aberta *ImageJ***

O *ImageJ* (NIH, 2014a) é um programa de processamento e análise de imagem com estrutura de domínio público idealizado pela *National Institute of Health* - NIH, com programação em Java que é capaz de exibir, editar, analisar, processar, salvar e imprimir imagens de 8, 16 bits e 32 bits.

Ele pode ler vários formatos de imagem, incluindo TIFF, GIF, JPEG, DICOM, FITS e 'cru'. Pode calcular estatisticamente a área e o valor de pixels de seleções definidas pelo usuário, pode medir distâncias e ângulos, criar histogramas de densidade e gráficos de perfis de linha, suporta imagem padrão, funções de processamento, tais como manipulação de contraste, nitidez, alisamento, detecção de borda e filtragem média. Faz transformações geométricas, como escala, rotação e flips. A imagem pode ser ampliada até 32: 1 e até 1: 32. Todas as funções de análise e processamento estão disponíveis em qualquer fator de ampliação.

O *ImageJ* foi projetado com uma arquitetura aberta que proporciona a adição de extensões por meio de aplicativos Java.

#### **2.1.2.3 Envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>**

Torquato et al. (2008) descrevem o envelhecimento acelerado como uma forma de aceleração laboratorial do processo de envelhecimento de rochas sãs, tendo em vista a

avaliação de suas resistências ao intemperismo, face aos danos causados pelas variações de temperatura e umidade na presença de uma atmosfera saturada em dióxido de enxofre, simulando regiões industrializadas. Tais danos são tratados por Grossi et al. (1999), mostrando que o envelhecimento de rochas para revestimento e pedras de cantaria em ambientes urbanos pode estar associado à deposição de poluentes sob a forma de gases ácidos e partículas sobre as superfícies das rochas.

Estudos de alteração realizados por Simão (2003) e Simão et al. (2010) em rochas ígneas demonstraram que, mesmo rochas aparentemente sãs, podem apresentar problemas de degradação rápida quando submetidas a ambientes quimicamente agressivos ou a climas com características peculiares. Tais modificações são traduzidas na perda de qualidade da rocha e este tipo de estudo propicia a qualificação das rochas ornamentais face aos agentes agressivos da atmosfera. Quanto a esses agentes, Sethi (1971), Takahashi et al. (1975a, b), Kasahara e Takahashi (1976) e McGraw (1982) demonstraram que o SO<sub>2</sub>, em presença de umidade e luz permite a nucleação de partículas, fotoquimicamente formadas, de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) presente nas chuvas ácidas.

Frasca e Yamamoto (2006) discutem os agentes que podem deteriorar ou “envelhecer” rochas de forma acelerada. Estes agentes são:

- Temperatura:

As mudanças na temperatura do ar são quase inteiramente devidas ao calor solar durante o dia e a perda de calor durante a noite. Todos os materiais de construção, incluindo as rochas ornamentais, se expandem quando aquecidos e contraem ao arrefecer. Este é o chamado movimento térmico, principal agente de degradação de edifícios. A cor e a refletividade do material têm uma influência direta sobre a sua capacidade de absorção de calor, responsável pelo aumento da temperatura e, portanto, o movimento térmico global. Normalmente, os materiais escuros absorvem mais calor do que os materiais de cor clara.

- Ação de poluentes:

O conhecimento da taxa e dos mecanismos de ação poluente pode ser uma ferramenta importante para o estabelecimento de medidas preventivas e para a proteção de material rochoso, aumentando assim sua vida útil. Na prática, a consequência dos efeitos químicos devido ao ataque ácido é a degradação progressiva das propriedades de engenharia do material rochoso que se inicia com a deterioração da superfície exposta sob a forma de inchaço, descamação e descolamento mineral que é a perda progressiva da força provocada por, entre outros, um aumento porosidade.

- Ação da cristalização de sais:

A cristalização de sais é um dos mais poderosos agentes de intemperismo, uma vez que é a principal causa da erosão das rochas em ambientes marinhos, climas úmidos e ambientes poluídos. A ação da cristalização de sal em meios porosos, mais especialmente em rochas sedimentares, resulta na perda de coesão dos grãos.

Em geral, nas partes inferiores de um edifício, mais próximo do solo, uma solução de soro fisiológico pode subir através da rocha, por ação capilar, até atingir uma altura de potencial determinada pela sua capilaridade. Nesta zona capilar, a evaporação e a consequente cristalização de sais têm lugar.

Figueiredo et al. (2005) e Torquato et al. (2008), utilizam o mesmo processo automatizado de envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub> utilizado, com algumas adaptações, neste trabalho em concomitância com a medição de cor a exemplo de Figueiredo et al. (2004) e a digitalização das superfícies dos corpos de prova, antes e após as exposições, que propicia a análise virtual da evolução das alterações causadas.

#### 2.1.2.4 Permeamtria por intrusão a gás (NO<sub>2</sub>).

A permeabilidade é a intensidade do fluxo de um fluido através de uma rocha e depende da maior ou menor conexão entre seus espaços vazios (poros). Esta conexão pode ser direta, quando os poros se tocam diretamente, ou indireta, quando o contato entre os poros é promovido por microfaturas. Portanto, o grau de fraturamento e a disposição espacial (orientada ou não) das fraturas, características da análise petrográfica, são fatores importantes para a porosidade (SANTINI, 2001).

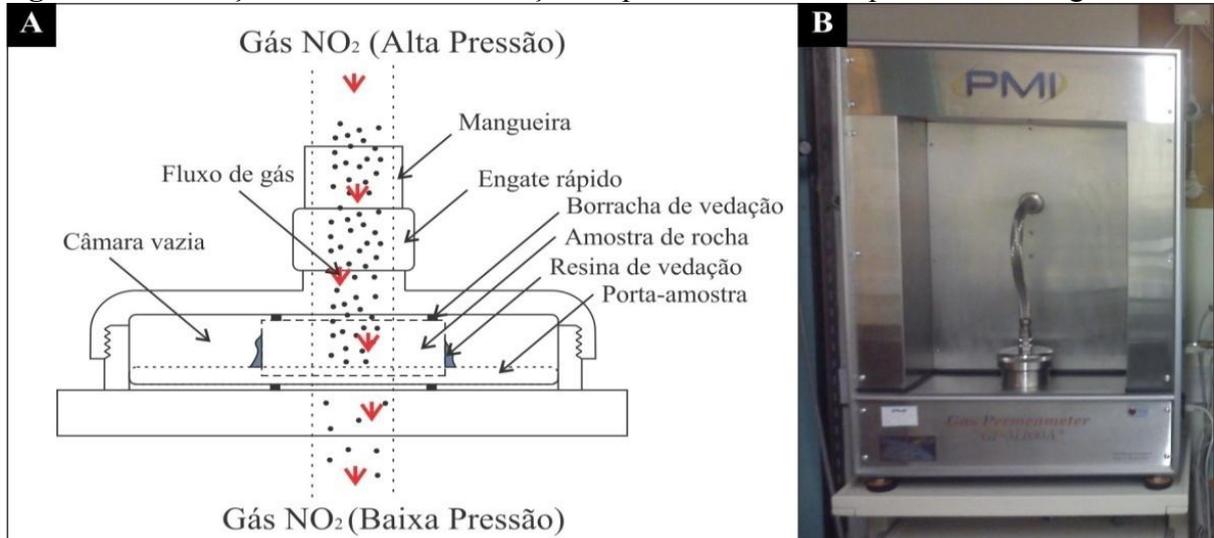
A constante de permeabilidade (*C*), que é a propriedade que uma rocha possui de permitir a passagem de fluidos sem comprometimento de sua estrutura ou o deslocamento de suas partes foi obtida, conforme ilustrado na figura 12, pela equação 8 (PMI, 1996) com base na lei de Darcy (1856 apud Brown, 2002).

$$C = \frac{8FTV}{BD^2(P^2-1)} \quad \text{Equação (8)}$$

Em que: *C* = Constante de permeabilidade de Darcy; *F* = Fluxo; *T* = Espessura do corpo de prova; *V* = Viscosidade do gás (NO<sub>2</sub> = 0,0185); *D* = Diâmetro do corpo de prova; *P* = Pressão (atmosferas).

O teste consiste em injetar gás ( $\text{NO}_2$ ) a alta pressão e medir o que consegue atravessar o corpo de prova (Figura 12A) com o uso do permeâmetro por intrusão a gás (Figura 12B).

**Figura 12.** Ilustração do método de medição da permeabilidade no permeâmetro a gás.



**Legenda:** A) Esquema demonstrando o funcionamento do permeâmetro; B) Permeâmetro.

#### 2.1.2.5 Fadiga térmica

Heras (2005), explica que a temperatura é uma propriedade externa que expressa a variação da energia interna ao transmitir energia na forma de calor a um corpo. Ambos os conceitos se relacionam de maneira diretamente proporcional. A transferência de calor entre diferentes meios se dá por três mecanismos principais: convecção, radiação e condução.

A radiação é definida como a emissão ou a transferência de energia de ondas eletromagnéticas associados com fótons. A radiação não necessita de nenhum meio para a transferência de calor, podendo ocorrer mesmo no vácuo.

A transferência de calor por convecção ocorre quando um fluido entra em contato com uma fase sólida a diferentes temperaturas, de modo que uma camada de transição é gerada entre o meio fluido e o meio sólido no qual há uma transição entre a temperatura de ambos os corpos.

Analogamente à convecção, a transmissão por condução é produzida pelo fluxo de energia que gera ao entrarem em contato dois sólidos com temperaturas diferentes, sendo proporcional o fluxo de calor à diferença de temperatura entre ambos os sólidos.

A deterioração causada pela temperatura compreende processos relacionados com o aquecimento por radiação dos materiais: a chamada “meteorização por insolação” e a deterioração produzida pelo fogo que correspondem a dois modelos de meteorização

termicamente induzida: a fadiga térmica e o choque térmico (WINKLER, 1975; YATSU, 1998; WINKLER, 1997 apud HERAS, 2005).

Richter e Simmons (1974) estudaram a expansão térmica de rochas ígneas expostas a variações de temperatura entre 25°C e 550°C em um dilatômetro e constataram que, na maioria delas, a expansão térmica se dá em função da porosidade provocada por rupturas, da taxa de aquecimento e da temperatura máxima anterior, bem como da composição mineralógica e da orientação cristalina preferencial. As rupturas por sua vez podem ser geradas, não pelo aquecimento, mas sim pela taxa de arrefecimento à qual uma determinada amostra é submetida.

Os autores apontam ainda que, naquela época, a expansão térmica de rochas ígneas não era estudada de forma extensiva, apesar da importância do tema em diferentes disciplinas, como engenharia civil, arquitetura e geofísica. Os poucos estudos existentes mostrariam resultados conflitantes e comumente divergentes.

Dentro destes estudos encontra-se, se não o primeiro, um dos primeiros estudos relacionados à fadiga térmica em rochas para uso na construção civil em que Bartlett (1832) expõe experimentos realizados com a expansão e contração térmica de diferentes tipos de rochas como granitos, mármore e arenitos.

Aires-Barros et al.(1975) realizaram testes de fadiga térmica, em rochas ígneas, por insolação induzida à luz do trabalho publicado por Griggs (1936) que estudou variações de 110°C, simulando um período de 244 anos de insolação, em rochas com diferentes texturas e que, com base em observações petrográficas e utilizando técnicas de fotografia, chegou a conclusão de que não houve mudanças percebidas nas superfícies das rochas frente às solicitações térmicas que sofreram. Estes mesmos testes foram realizados posteriormente por Aires-Barros (1977) em rochas que não eram de origem ígnea.

Tratebas et al. (2004) analisaram, com o uso de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de elétrons retro-espalhados, raios-x (energia e comprimento de onda dispersivos) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, os efeitos causados pela ação do fogo e rochas com pinturas rupestres verificando a existência e a influência de fraturas termais na aceleração do processo intempérico das rochas estudadas.

Torok e Hajpal (2005), ao estudar arenitos constataram que, no caso de um incêndio em um edifício revestido com as rochas analisadas, o comprometimento da estrutura de rochas pode partir de rupturas termais geradas, não a partir do incêndio, mas sim pelo resfriamento rápido causado pela utilização, por exemplo, de água no combate ao fogo.

Lima et al. (2010) se aprofundam ainda mais no assunto e tratam da condutividade térmica de rochas e a definem como um tema relativamente complexo, uma vez que depende de vários fatores e que, dentre eles, merecem destaque a mineralogia, a composição química, a porosidade, o tipo de fluido no espaço poroso, a densidade, a pressão, a temperatura, a textura, a estrutura, o grau de consolidação, o grau de alteração etc. Eles complementam ainda informando que no que diz respeito ao parâmetro térmico, a literatura especializada contribui muito pouco em termos qualitativos, principalmente quando o assunto é rocha ornamental.

## 2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.2.1 Materiais utilizados

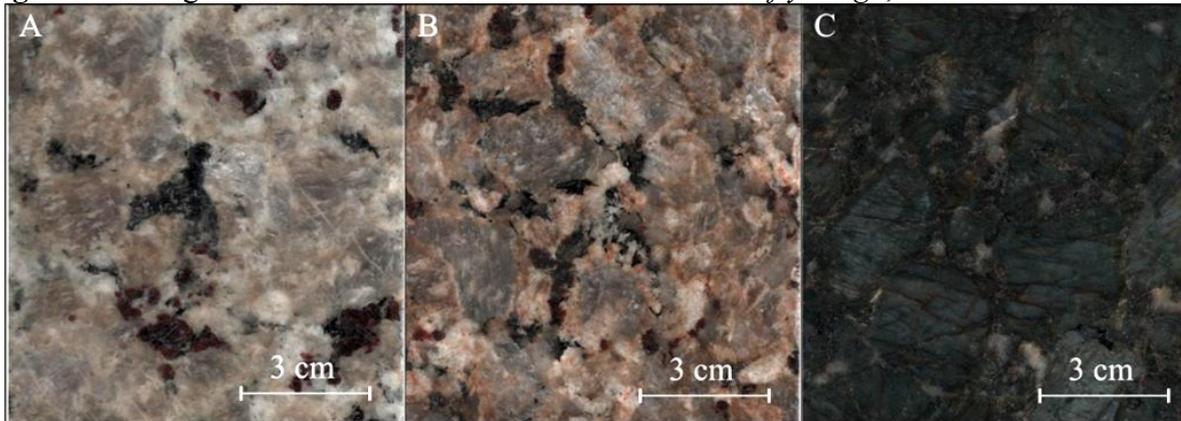
As rochas ornamentais *Butterfly Beige* (Figura 13A), *Butterfly Gold* (Figura 13B) e *Butterfly Green* (Figura 13C) estudadas correspondem a quartzo-sienitos com hiperstênio compostos basicamente por: FK, quartzo, plagioclásio (oligoclásio), biotita, granada e ortopiroxênio (hiperstênio). Estas rochas são comercializadas pela empresa Guidoni Mineração Ltda. que, gentilmente, cedeu todo o volume de rocha necessário à realização dos ensaios.

O *Butterfly Gold* foi utilizado no capítulo 3 (Contextualização geológica e caracterização tecnológica dos quartzo-sienitos com hiperstênio *Butterfly Beige* e *Butterfly Green*) apenas para a descrição petrográfica. Para este litotipo foram realizadas as seguintes análises e testes efetuados, em sua maioria, na etapa da tese realizada no exterior (IST-Portugal): análise petrográfica, envelhecimento acelerado em câmara saturada com SO<sub>2</sub>, fadiga térmica, colorimetria, permeamtria, ataque químico e análise de imagens. As determinações das resistências físico-mecânicas dessa variedade não foram realizadas.

Ressalta-se que além de não ser utilizado no capítulo 3, o *Butterfly Gold* também não foi utilizado no capítulo 4 (Colorimetria e permeamtria aplicadas à avaliação de rochas submetidas ao envelhecimento acelerado) por ser telado, o que impossibilitou que seus valores de permeabilidade fossem comparados aos do *Butterfly Beige* e *Green*.

A ocorrência geológica do *Butterfly Gold* se restringe a zonas de alteração intempérica da variedade bege e por tal motivo também ocorre de maneira localizada na lavra dificultando a coleta de amostras representativas para a realização dos testes de terminação das resistências físico-mecânica destas rochas.

**Figura 13.** Imagens das rochas ornamentais estudadas *Butterfly Beige*, *Gold* e *Green*.



**Legenda:** A) *Butterfly Beige*; B) *Butterfly Gold*; C) *Butterfly Green*.

Com granulação grossa a porfirítica, devida a grande dimensão média dos cristais de microclínio (3-5 cm), os quartzo-sienitos com hiperstênio estudados apresentam textura fanerítica inequigranular, estruturação maciça e concentrações esparsas de granada observadas no maciço. Nas chapas a distribuição das granadas ocorre de maneira uniforme. Os materiais e equipamentos utilizados nos testes estão relacionados nas normas específicas para cada um deles.

### 2.2.2 Métodos utilizados

Os métodos encontram-se descritos nos textos de cada um dos capítulos (artigos) que seguem de 3 a 6. Entretanto, para dar uma noção dos testes e análises que serão realizados, seguem algumas informações inerentes aos referidos capítulos:

- Capítulo 3. Neste capítulo que trata da contextualização geológica e da caracterização tecnológica dos quartzo-sienitos com hiperstênio *Butterfly Beige* e *Butterfly Green*, além das atividades de campo para reconhecimento das principais feições geológicas das rochas estudadas, foram realizadas atividades de laboratório que consistiram nas análises petrográficas, nas determinações das resistências à compressão uniaxial e à flexão em três pontos, nas determinações dos índices de porosidade, permeabilidade e absorção d'água e na determinação da resistência aos ciclos de congelamento e degelo com base na norma NBR 15845 (ABNT, 2010a), nas determinações das resistências ao desgaste abrasivo Amsler através da norma NBR 12042 (ABNT, 1992) e ao ataque químico através da NBR 13818 (ABNT, 1997);

- Capítulo 4. Neste capítulo que trata da colorimetria e da permeamtria aplicadas à avaliação de rochas submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera

saturada em SO<sub>2</sub> foram realizados testes de envelhecimento acelerado em ciclos de exposição a variações de temperatura, umidade e concentração do gás no interior da câmara climática utilizando uma adaptação da norma europeia CEN199X (1995). Além disso, foram realizadas medições de cor (Padrão de cor CIELab) e reflectância espectral (Espectro eletromagnético visível, 400 nm aos 700 nm) nos corpos de prova para avaliação dos resultados. Também foram realizados ensaios de permeamtria por intrusão a gás (NO<sub>2</sub>);

- Capítulo 5. Neste capítulo que trata da utilização do conceito da progressão aritmética do coeficiente de correlação de Pearson para a previsão de tempo necessário à total descaracterização superficial das rochas expostas ao envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>, foram feitas digitalizações dos corpos de prova, cujas imagens foram correlacionadas entre si para obtenção dos dados utilizados nas previsões;

- Capítulo 6. Neste capítulo que trata das análises de cor e imagem dos quartzosienitos com hiperstênio *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green* expostos a altas temperaturas, as rochas foram expostas a temperaturas de 72°C, 200°C, 400°C e 600°C e tiveram suas superfícies digitalizadas. A partir das digitalizações, foram feitas medições de cor e cálculos de correlação para avaliação da descaracterização estética das rochas estudadas.

## CAPÍTULO 3

### 3.1 ARTIGO 1 – CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA E CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS QUARTZO SIENITOS COM HIPERSTÊNIO *BUTTERFLY BEIGE E BUTTERFLY GREEN*.

#### 3.1.1 Autores

**Thiago M. Bolonini, Antonio M. Godoy**, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Julio de Mesquita Filho, Av. 25A, CEP 13506-900, Rio Claro-SP, Brasil. Contato e-mail: thiagotro@gmail.com.

#### 3.1.2 Resumo

As rochas ornamentais estudadas são quartzo-sienitos com hiperstênio extraídos em Barra de São Francisco-ES. Apresentam, exceto pelo preenchimento das fraturas por Fe (OH)<sub>2</sub> (*Butterfly Green*) e por plagioclásio (*Butterfly Beige*), grande similaridade com resultados de ensaios, no geral, dentro dos padrões para rochas graníticas, com exceção do desgaste Amsler e do módulo de ruptura, necessitando de cautela para suas utilizações em ambientes de alto tráfego e em fachadas. Em contrapartida apresentam índices valores que refletem segurança às suas aplicações em ambientes úmidos e como elementos estruturais, considerando os resultados do ataque químico que revelaram que o HCl gera alterações cromáticas severas, principalmente do *Butterfly Green* e que o reagente que provocou a maior perda de brilho, em ambas as rochas, foi o C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 100g/L dando um aspecto fosco às amostras atacadas.

**Palavras-chave:** geologia, caracterização tecnológica, rochas ornamentais.

### 3.1.3 Abstract

The studied dimension stones are quartz-syenite with hypersthene extracted in Barra de São Francisco-ES. The stones present, except for the filling of fractures by  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (in Butterfly Green) and plagioclase (in Butterfly Beige), very similar with tests results, generally, within the suggested standards for granitic rocks, except of the Amsler abrasion and modulus of rupture resistances, requiring caution for their use in high-traffic environments and facades. In contrast, presents values that reflect security to their applications in humid environments and as structural elements, considering the results of the chemical attack that revealed that the HCl generates severe color changes, especially in the Butterfly Green and that the reagent which caused the greatest loss of brightness in both rocks, it was  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  100g/l giving a matte appearance to the etched samples.

**Keywords:** geology, technological characterization, dimension stones.

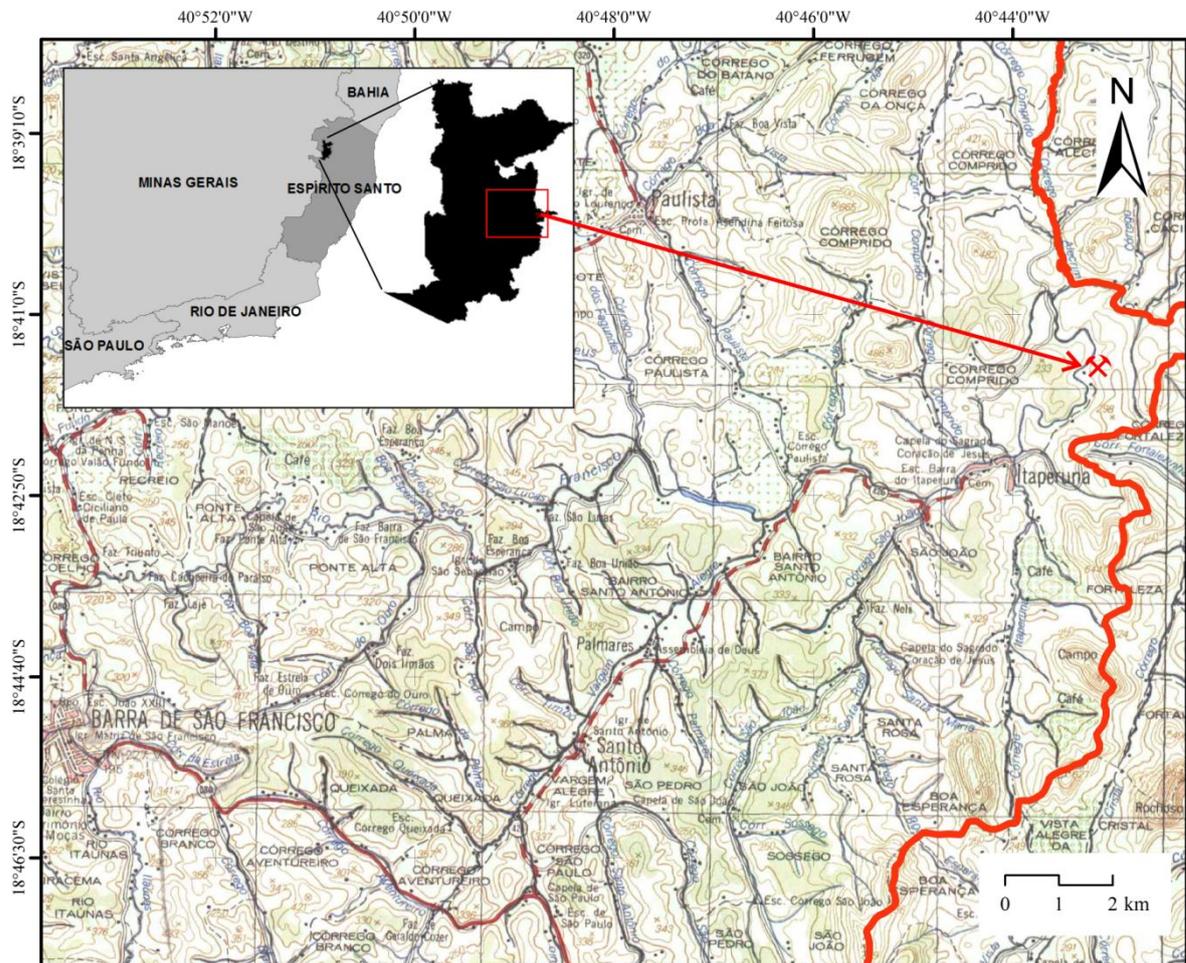
### 3.1.4 Introdução

A mina onde as amostras foram coletadas está localizada, cerca de 30 km, a Nordeste da sede municipal de Barra de São Francisco, no distrito de Itaperuna, no Estado do Espírito Santo (Figura 14). Este estudo apresenta a caracterização dos aspectos geológicos, petrográficos e tecnológicos de quartzo-sienitos com hiperstênio utilizadas como rochas para revestimento, extraídas em um mesmo corpo intrusivo e selecionadas por apresentar, mesmo com grandes similaridades composicionais, cores muito distintas. O *Butterfly Green*, que ocorre em maior quantidade na pedreira, possui cor verde e os minerais que contribuem, de forma mais massiva, para a cor geral da rocha são os microclínios. Atividades de campo permitiram caracterizar aspectos geológicos importantes na pedreira onde os materiais estudados são extraídos.

A caracterização tecnológica foi realizada no Laboratório de Rochas Ornamentais do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – UNESP e visa propiciar informações técnicas para guiar as utilizações das rochas testadas frente às diversas situações de solicitação às quais podem ser submetidas quando aplicadas como revestimento ou como simples peças de ornamentação. A partir desta concepção espera-se agregar ao conhecimento geológico do maciço rochoso os parâmetros técnicos obtidos, possibilitando um melhor aproveitamento deste bem mineral com o fornecimento de uma sólida base de informações

técnicas que servirão de guias para especialistas em diversas utilizações arquitetônicas, estéticas e funcionais na construção civil.

**Figura 14.** Localização da mina onde foram coletadas as amostras.



**Legenda:** A linha sinuosa em vermelho mostra a divisa entre os municípios de Barra de São Francisco - ES e Nova Venécia – ES. *Datum* SIRGAS 2000.

### 3.1.5 Contexto geológico regional

As rochas estudadas são extraídas em um maciço que aflora sob a forma de um corpo intrusivo alongado com aproximadamente 35 km de eixo maior de direção NE-SW. Este corpo intrusivo insere-se no contexto do Orógeno Araçuai (PEDROSA-SOARES et al., 1992, 2001, 2006, 2007; MARTINS et al., 2004; MARSHAK et al., 2006; ALKIMIN et al., 2007; Noce et al., 2007) que, segundo texto publicado pela CPRM (2007a), guarda marcantes evidências dos estágios pré-colisional (630-585 Ma), sin-colisional (585-560 Ma), tardi-colisional (560-535 Ma) e pós-colisional (530-490 Ma).

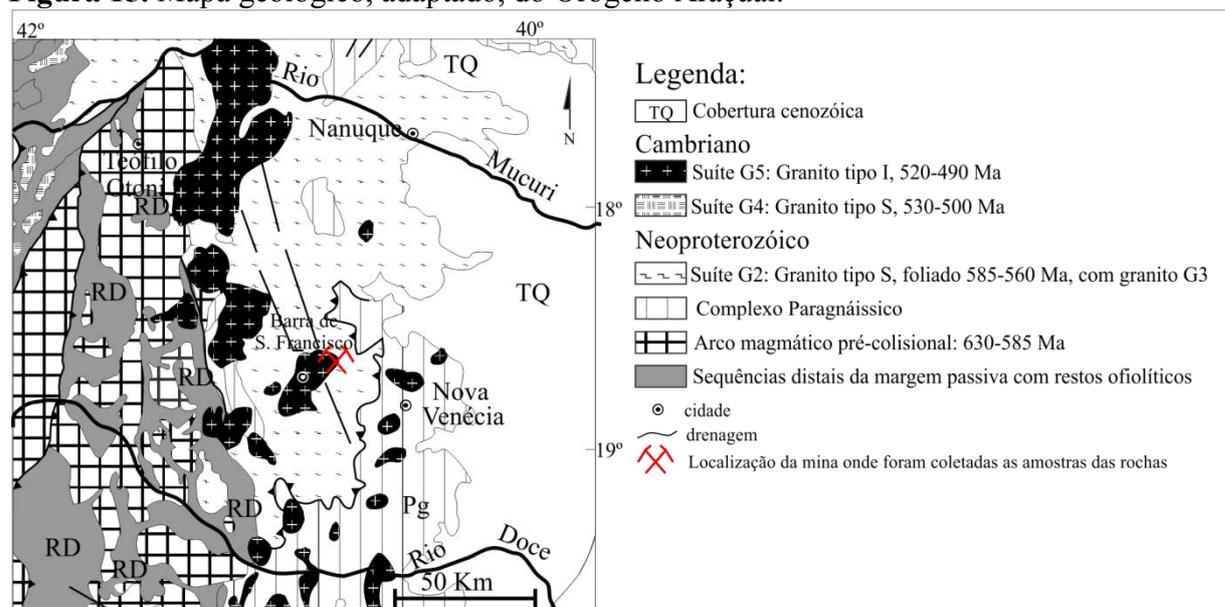
No estágio pré-colisional (630-585 Ma), acrescionário, foi edificado um arco magmático cálcio-alcálico em ambiente de margem continental ativa (Figura 15), constituída por batólitos tonalíticos a granodioríticos, ricos em autólitos dioríticos e máficos, deformados, que registram a foliação regional em fácies anfíbolito a granulito. Denominações locais desta suíte são Galiléia, São Vítor, Mascarenhas e várias outras.

Entre os estágios pré-colisional e sin-colisional ocorreu sedimentação dos protólitos do complexo paragnáissico (Figura 15) da região setentrional do Espírito Santo, que contém zircões detriticos com idades entre 630 e 600 Ma. A rocha predominante neste complexo é um gnaiss peraluminoso (rico em granada, cordierita e/ou sillimanita) que atingiu metamorfismo da fácies granulito.

Na região da Folha de Mantena – MG, as unidades aflorantes do Orógeno correspondem a Supersuítas G5 (Cambriano) e G2 (Neoproterozóico) (PEDROSA-SOARES et al., 2006). Os autores, em 2007, classificam as Supersuítas como Suíte G5 (Cambriano), na qual o corpo intrusivo de onde são extraídas as rochas utilizadas neste estudo está inserido e Suíte G2 (Neoproterozóico), como mostra a figura 15.

Roncato Júnior (2009), entretanto, coloca o Orógeno Araçuaí subdividido, na região da folha geológica de Mantena-MG, entre a Cambriana Suíte Intrusiva Aimorés (Charnockito) e a Neoproterozóica Suíte Carlos Chagas (deformada). Tais subdivisões classificam de forma particular o mesmo conjunto de rochas.

**Figura 15.** Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí.



**Fonte:** Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2007)

A suíte G5, de maneira geral, é constituída por rochas graníticas do Tipo I, livres da foliação regional, cuja ocorrência se limita ao núcleo do orógeno. Estas intrusões podem conter fácies charnockíticas e enderbíticas.

Na porção sul do orógeno, em decorrência da exposição de nível crustal mais profundo, são comuns os plútons zonados que mostram núcleos (raízes) de composição básica. A composição predominante das intrusões G5 varia de monzogranito a sienogranito, geralmente porfirítico a sub-porfirítico, com frequentes enclaves máficos e eventuais xenólitos de rocha encaixante (ALMEIDA, 2004).

### 3.1.6 Materiais e métodos utilizados

Para este trabalho, foram utilizadas amostras das variedades *Butterfly Beige* e *Butterfly Green* (Caracterização tecnológica e ensaio de ataque químico) e *Butterfly Gold* (descrição petrográfica).

Para a contextualização geológica dos tipos rochosos foram realizadas atividades em campo com coleta de amostras para caracterização tecnológica e litogeoquímica. O mapa publicado pela CPRM (2007b) foi utilizado para representação da localização da mina na referida suíte intrusiva.

A caracterização tecnológica foi realizada conforme determinado pelas normas NBR 15845 (ABNT, 2010a) em seus anexos A, B, D, E e F, NBR 12042 (ABNT, 1992) para os litotipos comercializados como *Butterfly Beige* e *Green* (*Gold* apenas descrição petrográfica). Para efeito de avaliação dos resultados, tomou-se como base a norma NBR 15844 (ABNT, 2010).

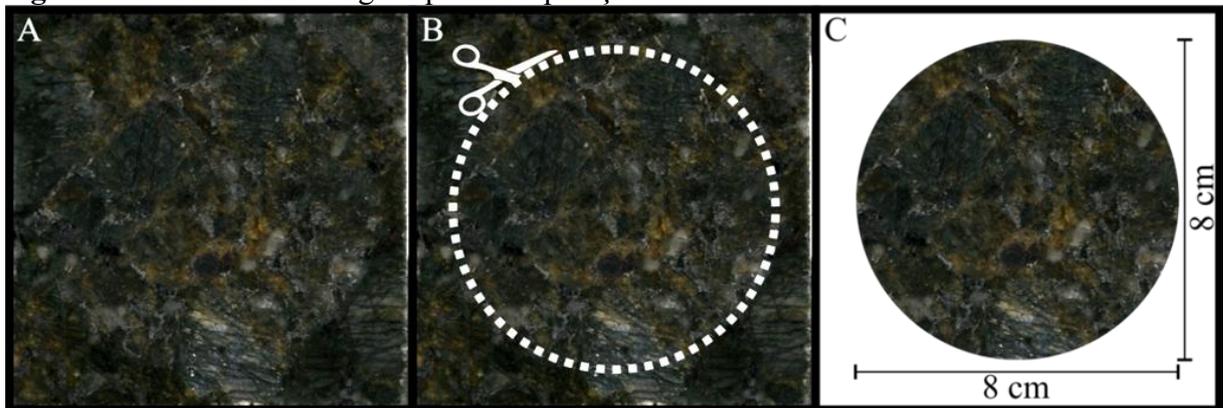
Para o ataque químico foram feitas adaptações à norma NBR 13818 (ABNT, 1997) anexo H. Essas adaptações consistiram na modificação da quantidade de corpos de prova utilizada no ensaio (de 5 por reagente para 1) devido à homogeneidade das amostras, totalizando 8 corpos de prova por rocha (1 para cada reagente descrito na norma, com exceção do ácido láctico) e na forma como foram analisados os resultados (análise visual através de imagens). Os tubos de PVC foram cobertos com placas de petri para evitar evaporação em excesso.

Antes e após o ensaio de ataque químico, foram feitas 3 medições de brilho, para cada corpo de prova, com o uso de um *Gloss Meter micro-Tri-Gloss* (com a geometria de 85° conforme teste prévio definido pelo fabricante para este tipo de superfície) cedido, assim

como todos os reagentes utilizados no ensaio, pelo Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, Núcleo Regional do Espírito Santo – NR-ES.

Para cada corpo de prova, antes e após o ataque, foi realizada uma digitalização em uma impressora multifuncional, gerando imagens TIFF (*Tagged Image File Format*) com resolução máxima de 1200 dpi (aprox. 22 megapixels) e dimensões de 10 cm x 10 cm (Figura 16 A). Na sequência, todas as imagens geradas foram recortadas (figura 16 B), para que fossem analisadas somente as áreas afetadas pelo ataque químico, ou seja, a área interna do tubo de PVC utilizado como recipiente (8 cm de diâmetro) e as imagens resultantes (Figura 16 C) apresentaram resolução final de 14 megapixels.

**Figura 16.** Recorte das imagens para comparação.

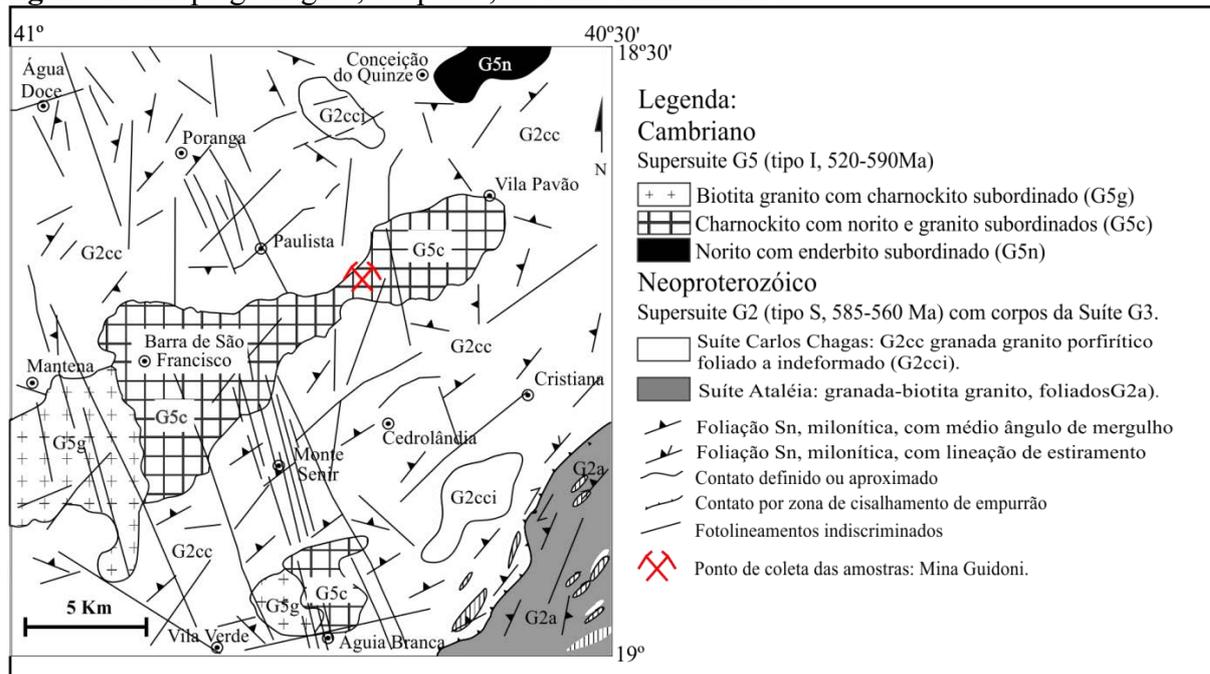


### 3.1.7 Resultados e discussão

#### 3.1.7.1 Aspectos Geológicos da mina onde as amostras foram coletadas

As rochas com hiperstênio pertencentes à Suíte G5 estudadas ocorrem, na região da mina, encaixadas em biotita-granada gnaisses com sillimanita da Suíte Carlos Chagas, cujas foliações mais proeminentes, que se esperava estarem associadas à principal deformação dúctil NW-SE (Faixa de lineamentos Colatina ou Vitória – Ecoporanga) encontram-se, dependendo da proximidade, desviadas pelas intrusões dos corpos cambrianos da Suíte G5 (figura 17). A deformação milonítica impõe às rochas da Suíte Carlos Chagas feições gnáissicas realçadas por um bandamento tectônico definido pela alternância de bandas com composições micáceas e quartzo-feldspáticas e por feições texturais porfiroclásticas de porcentagem e intensidade variáveis de feldspato potássico e granadas, determinando os diversos subtipos rochosos.

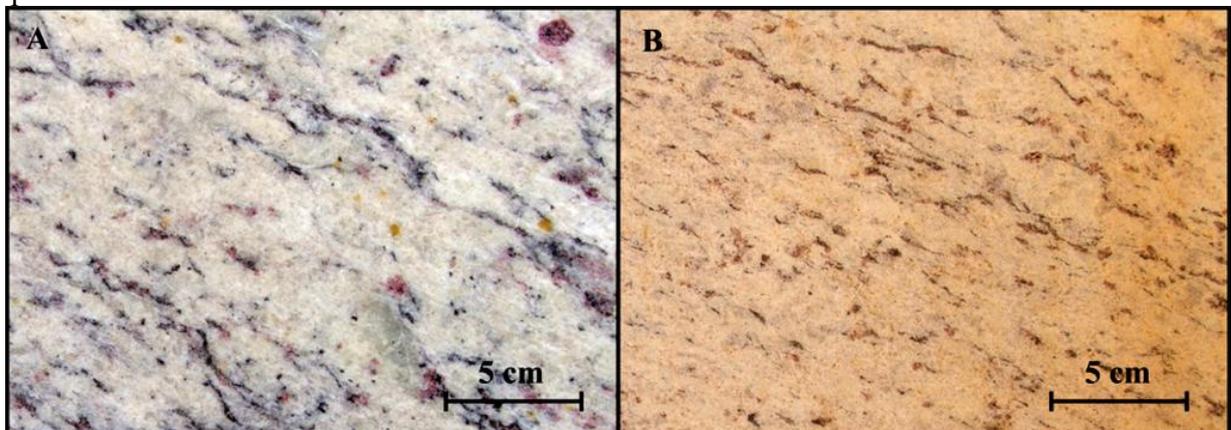
**Figura 17.** Mapa geológico, adaptado, da folha Mantena-MG.



**Fonte:** Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2006).

As rochas da Suíte Carlos Chagas são constituídas basicamente por quartzo (24%), microclínio (43%), plagioclásio (22%), biotita (5%), granada (2%) e sillimanita (1%), além dos minerais acessórios (3%) como a apatita, titanita, zircão e minerais opacos. Tratam-se de rochas leucocráticas com estruturação gnáissica, de textura inequigranular, predominantemente granoblástica e com granulação média a média-grossa. A granulação varia de 1,0 mm a cerca de 25 mm, dimensões estas definidas pelo estiramento mineral, principalmente dos feldspatos (Figuras 18A e B respectivamente).

**Figura 18.** Rochas da Suíte Carlos Chagas presentes nas proximidades do corpo intrusivo em que as amostras foram coletadas.



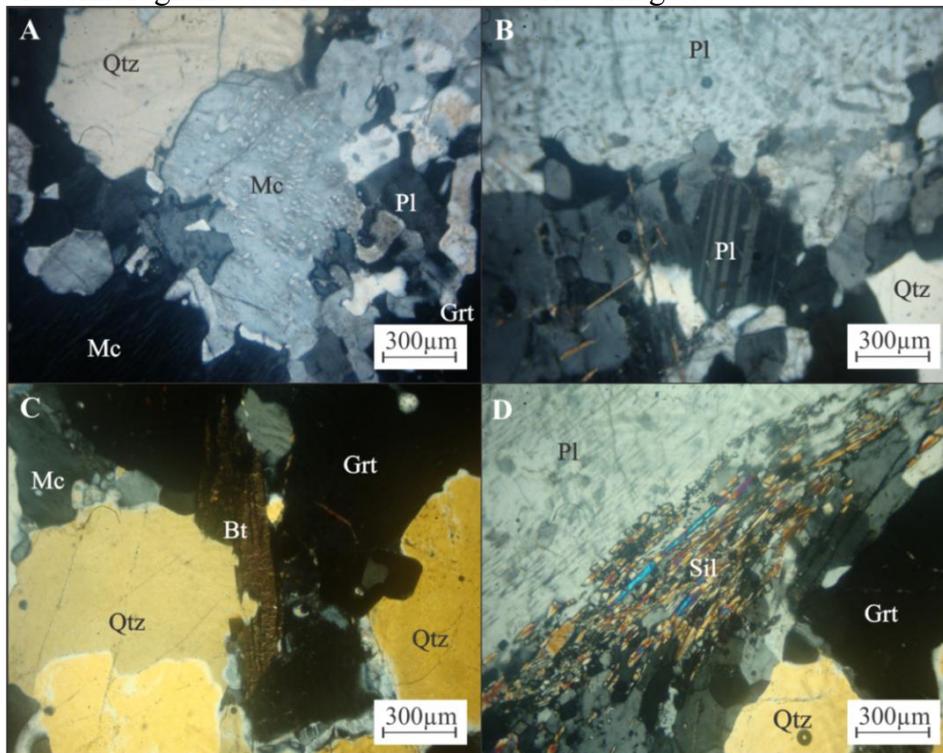
**Legenda:** A) biotita-granada gnaisse que faz contato com o corpo intrusivo de onde foram extraídas as amostras estudadas, localizado a noroeste do mesmo; B) biotita-granada gnaisse que faz contato com o corpo intrusivo de onde foram extraídas as amostras estudadas, localizado a sul do mesmo.

Quando observado ao microscópio óptico o feldspato potássico, representado pelo microclínio, atinge as maiores dimensões ao longo do maior estiramento (~25mm) e larguras normalmente inferiores a 10 mm, possui granulação variando de média a grossa, forma anédrica a subédrica, apresenta pertitas e micropertitas e fraco grau de alteração.

O plagioclásio (oligoclásio) apresenta cristais granoblásticos, com geminação polissintética, normalmente mais alterados por uma fraca saussuritização que se manifesta mais intensamente nos núcleos dos cristais maiores.

Os cristais de quartzo são anedrais com extinção ondulante, sob a forma de agregados monominerálicos alongados e também na forma de grãos, na maioria microfissurados. Os cristais de biotita possuem pleocroísmo pardo/marrom claro e marrom escuro e alguns cristais encontram-se cloritizados e ocorrem sob a forma de lamelas ou palhetas formando concentrações lineares descontínuas de espessuras submilimétricas. Os cristais de granada possuem granulação que varia de média a grossa (0,3 a 1 cm) e apresentam cristais estirados e rotacionados em relação à foliação principal. A sillimanita possui granulação fina, hábito prismático e fibroso e disposições concordantes às orientações das biotitas e das granadas. A figura 19 apresenta as principais feições microscópicas texturais e estruturais destes litotipos.

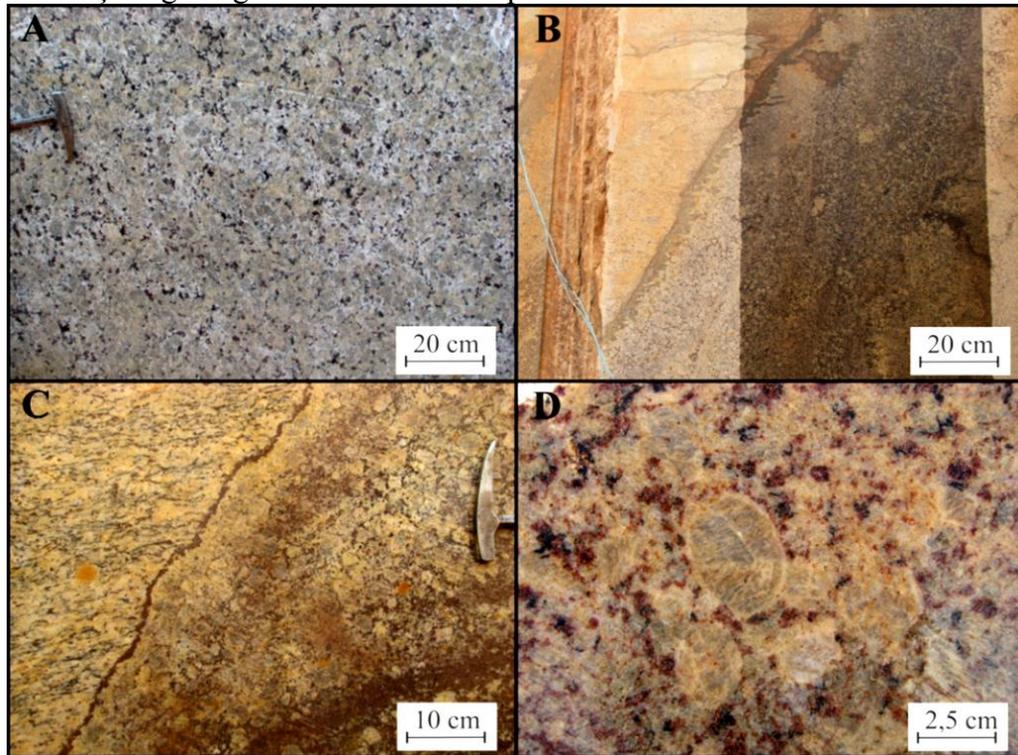
**Figura 19.** Fotomicrografias das rochas da Suíte Carlos Chagas.



**Legenda:** Nicóis cruzados. **Qtz)** Quartzo; **Bt)** Biotita; **Pl)** Plagioclásio; **Gr)** Granada; **Mc)** Microclínio; **Sil)** Sillimanita; **A)** Microclínio micropertítico com maclas deformadas. **B)** Plagioclásio com geminação polissintética. **C)** Cristais de Biotita e Granada. **D)** Sillimanita fibrosa bordejando o plagioclásio.

As rochas com hiperstênio estudadas apresentam-se livres de deformação regional (Figura 20A). Entretanto, podem apresentar anisotropia (Figura 20B) relacionada ao fluxo magmático nos contatos com a Suíte Carlos Chagas.

**Figura 20.** Feições geológicas encontradas na pedreira de onde foram coletadas as amostras.

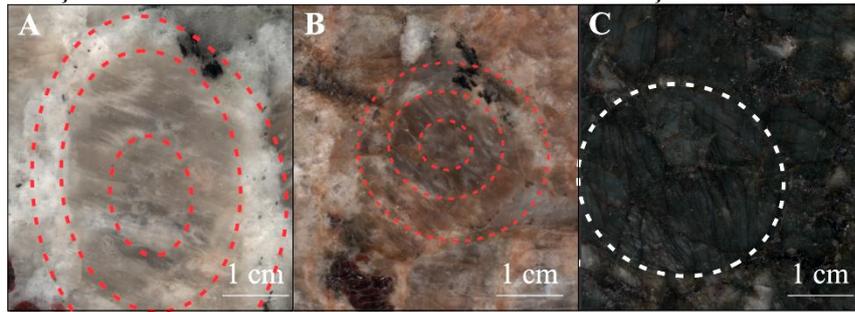


**Legenda:** **A)** A rocha se apresenta livre da deformação regional; **B)** Estrutura de fluxo nos contatos com as encaixantes; **C)** Concentração de Grt na nas zonas de contato com as encaixantes; **D)** FK com formato ovóide e semi-anéis também compostos por FK.

É comum, nos contatos com as encaixantes, um aumento significativo na quantidade de granada presente nas rochas objeto deste estudo (Figura 20C). Isso pode estar associado à assimilação de parte das rochas encaixantes que também ocasiona a ocorrência de semi-anéis de FK que envolvem os cristais de microclínio e dão o formato ovóide a eles (Figuras 20D). Este formato ovóide pode ser verificado em todas as variedades (Figuras 21A, 21B e 21C) extraídas na mina e dão, quando aos pares, os contornos que lembram a forma de uma borboleta (*Butterfly*). Estas rochas ocorrem com colorações verdes (Figura 22A), azuladas quando próximas das rochas encaixantes, beges (Figura 22B) e, quando o intemperismo se apresenta intenso, amareladas (Figura 22C). Estas colorações peculiares são atribuídas ao feldspato potássico (microclínio).

No caso específico das rochas de coloração verde a CPRM (2007a) em seu relatório da folha Mantena – MG, atribui a cor verde dos feldspatos potássicos aos centros de cor impostos por inclusões de CO<sub>2</sub>.

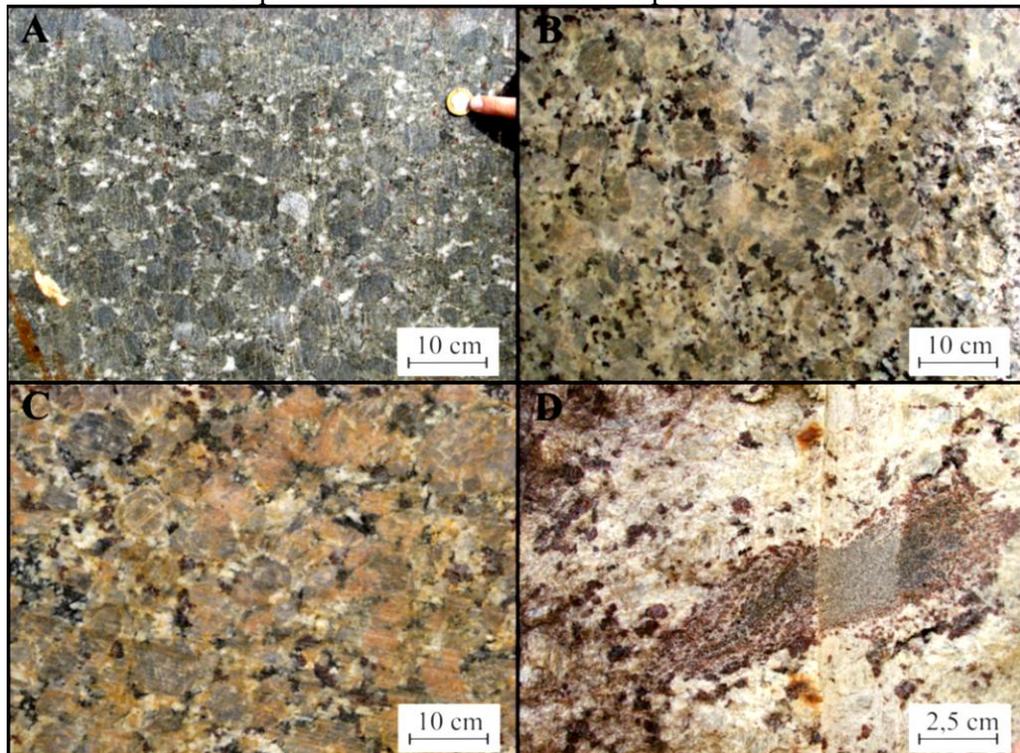
**Figura 21.** Ilustração dos microclínio ovóide e da textura de reação.



**Legenda:** os círculos vermelhos indicam a coroa de reação no *Beige* (A) e no *Gold* (B) e o branco demonstra a forma ovalada dos cristais de microclínio no *Green* (C).

Agregados mineralógicos de granada são frequentemente encontrados em associação a xenólitos básicos centimétricos ao longo da intrusão (Figura 22D).

**Figura 22.** Variedades do quartzo-sienito encontradas na pedreira/ afloramento estudado.

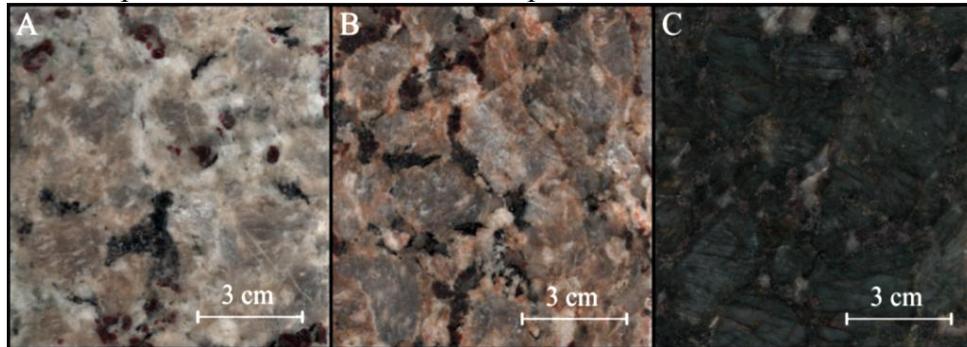


**Legenda:** A) Rocha com coloração verde - *Butterfly Green*; B) Rocha com coloração bege - *Butterfly Beige*; C) Rocha com coloração amarela - *Butterfly Gold*; D) Xenólito básico parcialmente assimilado - detalhe para a quantidade de granada presente.

Na pedreira, especificamente, ocorrem apenas quartzo-sienitos com hiperstênio com colorações gerais verde, bege e amarela, variedades comercializadas como rochas para revestimento denominadas *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green* (Figuras 23A, B e C respectivamente), que terão suas análises petrográficas detalhadas na caracterização tecnológica, lembrando que o *Butterfly Gold* ocorre de forma restrita e associada à alteração

intempérica do *Butterfly Beige*. A distribuição das variedades na mina é caótica, o que dificulta o planejamento das atividades de extração.

**Figura 23.** Placas polidas das rochas extraídas na pedreira estudada.



**Legenda:** A) Variedade *Butterfly Beige*; B) Variedade *Butterfly Gold*; C) Variedade *Butterfly Green*.

### 3.1.7.2 Resultados da caracterização tecnológica

As rochas estudadas apresentam grande similaridade composicional, textural e estrutural. São rochas com texturas inequigranulares, hipidiomórficas, de granulações grossas a porfíricas variando de 0,2 cm a 4,5 cm, estrutura isotrópica, compostas basicamente por microclínio, plagioclásio (oligoclásio), quartzo, granada, biotita e hiperstênio (tabela 1).

**Tabela 1.** Resumo das características petrográficas das rochas da pedreira estudada.

Características Petrográficas		<i>Butterfly Beige</i>	<i>Butterfly Gold</i>	<i>Butterfly Green</i>
Coloração Geral		Bege	Amarelo	Verde
Estrutura/textura		Isotrópica/ Inequigranular		
Granulação relativa		Grossa a porfírica		
Mineralogia (%)	Quartzo	11	15	13
	Microclínio	62	58	58
	Plag. (oligoclásio)	22	20	20
	Biotita	2	2	2
	Granada	2	4	6
	Hiperstênio	1	1	1
	Acessórios (apatita, zircão)	traços		
Granulação (cm)	Variação (predominância)	0,2 a 4,5 (1 a 4)	0,2 a 4,5 (1 a 4)	0,2 a 4 (1 a 4)
Alteração Mineral		Incipiente	Moderada	Incipiente
Microfissuras (predomínio)	Tipo	intra-/intergranular	intra-/intergranular	intra-/intergranular
	Aberta/fechada	aberta	aberta	aberta
	Preenchimento	Fe(OH) <sub>2</sub> /Plag./Ser.	Fe(OH) <sub>2</sub> /Plag./Ser.	Fe(OH) <sub>2</sub> /Ser.
	Grau	baixo	médio	alto
Classificação Petrográfica (QAP)		<i>Quartzo-sienito com hiperstênio</i>		

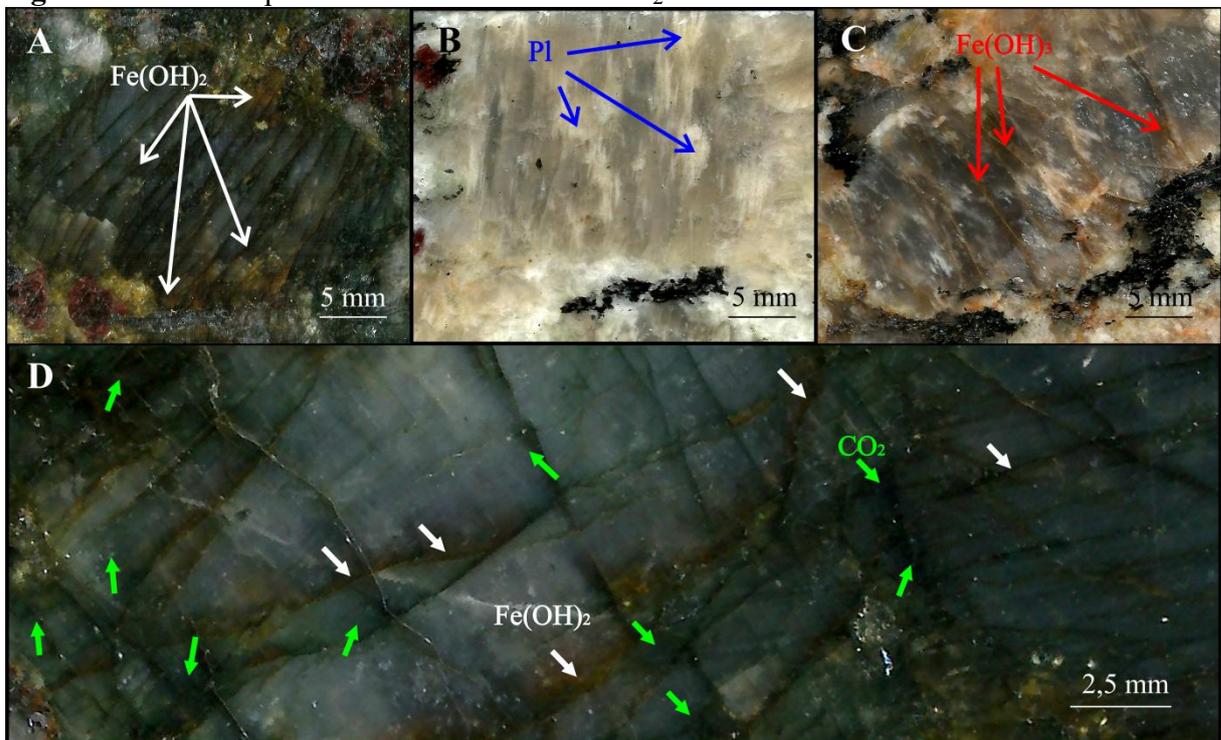
Devido ao tamanho dos cristais a contagem modal foi feita com o auxílio de uma matriz de acetato e da análise (classificação supervisionada) das imagens obtidas a partir corpos de prova que passaram pela coloração seletiva por ataque químico (ácido fluorídrico e cobaltonitrito de sódio).

As rochas apresentam-se, em geral, fraturadas (Figura 24A). O *Butterfly Beige* apresenta fraturas preenchidas por plagioclásio e, de forma mais dispersa por hidróxido ferroso (Figura 24B).

Já o *Butterfly Gold*, produto da alteração da variedade *Butterfly Beige*, além da oxidação das biotitas, apresenta a mudança do hidróxido ferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  para hidróxido férrico  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  devido à mudança de carga do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  provocada pela ação intempérica (Figura 24C).

O *Butterfly Green* apresenta fraturas abertas e fraturas preenchidas por hidróxido ferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  e inclusões fluidas de  $\text{CO}_2$  (Figura 24D), também presentes mas em quantidades bem menores nas outras duas variedades, que junto ao hiperstênios dão a coloração geral verde a esta rocha.

**Figura 24.** Fraturas preenchidas e manchas de  $\text{CO}_2$ .



**Legenda:** Setas verdes (manchas de  $\text{CO}_2$ ); Setas brancas (preenchimento por hidróxido ferroso).

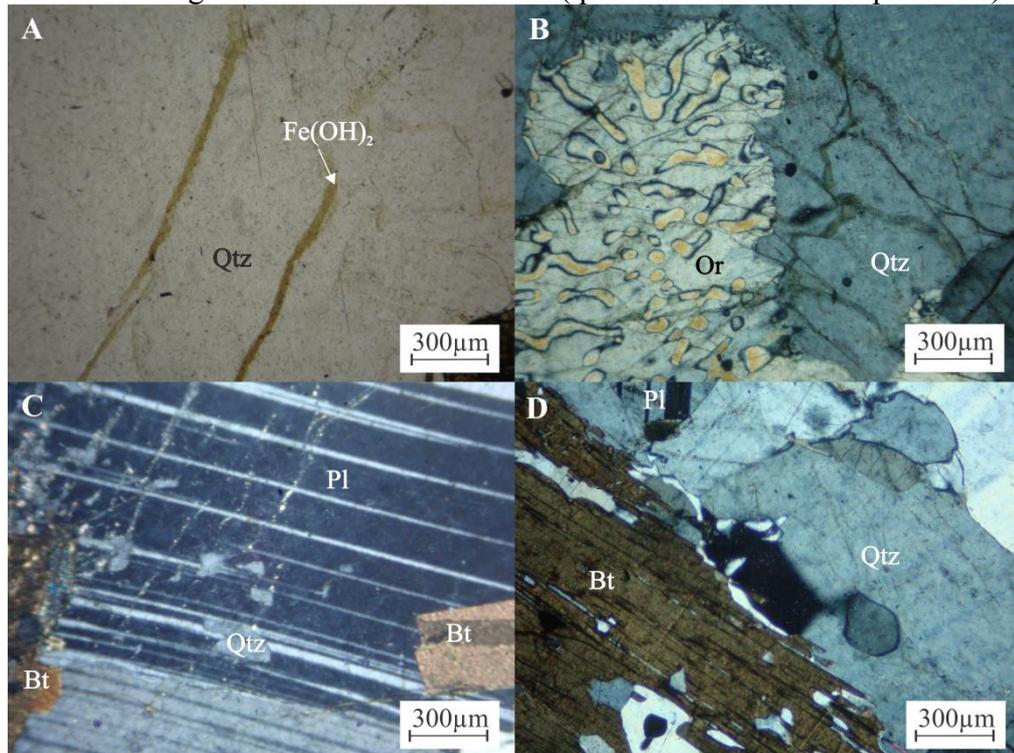
A microscopia óptica confirma a similaridade entre as rochas. Os cristais de quartzo, anédricos, sem extinção ondulante (corroborando a ausência de deformação), a exemplo dos

cristais de microclínio, também apresentam fraturas preenchidas por hidróxido de ferro (Figura 25A).

Os cristais de microclínio, anédricos, apresentam geminação do tipo Carlsbad, formas ovóides visualizáveis com clareza apenas na amostra de mão, apresentando-se por vezes mimerquíticos e com algumas relações de intercrescimento com o quartzo definindo a textura granofírica para alguns cristais (Figura 25B). Um processo de sericitização incipiente pode ser observado em seus cristais, principalmente na variedade *Butterfly Gold*.

Os cristais de plagioclásio (oligoclásio) se apresentam anédricos e com geminação polissintética (Figura 25C). É possível observar também, na variedade *Butterfly Gold*, cristais de biotita em processo de cloritização (Figura 25C), diferenciando-os do que se pode observar nas variedades *Beige* e *Green* (Figura 25D) onde apresentam pleocroísmo marrom esverdeado, sem qualquer alteração.

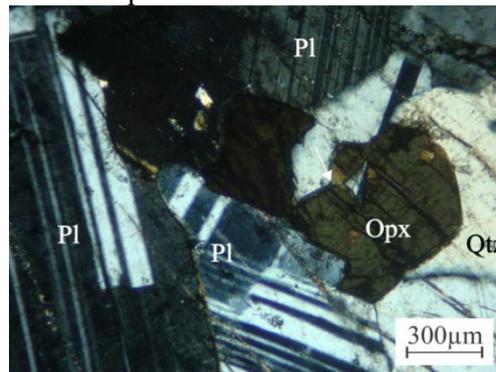
**Figura 25.** Fotomicrografias das rochas estudadas (quartzo-sienitos com hiperstênio)



**Legenda:** A) detalhe do hidróxido ferroso em uma fratura que através um cristal de Qtz – Nicóis paralelos; B) Cristal de Mc com intercrescimento mimerquítico - Nicóis cruzados; C) Cristal de plagioclásio com geminação polissintética – Nicóis cruzados; D) Cristal de biotita – Nicóis cruzados. Qtz) Quartzo; Bt) Biotita; Pl) Plagioclásio (oligoclásio); Mc) Microclínio; Fe(OH)<sub>2</sub> – hidróxido ferroso.

Os cristais de hiperstênio (Figura 26) apresentam pleocroísmo verde e relevo alto, mas em pequenas quantidades nas lâminas descritas.

**Figura 26.** Fotomicrografia de um hiperstênio encontrado nas rochas objeto deste estudo



**Legenda:** Nicóis cruzados. **Qtz)** Quartzo; **Pl)** Plagioclásio (Oligoclásio); **Opx)** Ortopiroxênio (hiperstênio).

Os resultados dos ensaios de caracterização realizados (tabelas 2 e 3) mostram grande homogeneidade entre as duas rochas com valores próximos aos dos requisitos mínimos e máximos sugeridos para rochas graníticas pela NBR 15844 (ABNT, 2010).

**Tabela 2.** Resultados dos ensaios de caracterização tecnológica.

Ensaio		Litotipos		NBR 15844 (ABNT, Op. Cit.)		
		<i>Butterfly Beige</i>	<i>Butterfly Green</i>			
Índices Físicos	Densidade aparente	kg/m <sup>3</sup>	2671,74	2685,53	Mín. 2550 kg/m <sup>3</sup>	
		DP	20,24	15,45	-	
	Porosidade	%	0,61	0,52	Máx. 1,0 %	
		DP	0,20	0,07	-	
	Absorção d'água aparente	%	0,23	0,19	Máx. 0,4 %	
		DP	0,03	0,03	-	
Desgaste Abrasivo Amsler	Ciclo de 500m	mm	1,15	1,00	-	
		DP	0,04	0,01	-	
	Ciclo de 1000m	mm	2,19	1,87	Máx. 1,0 mm	
		DP	0,08	0,12	-	
Resistência à Compressão Uniaxial	Seco	MPa	112,29	109,52	Mín. 100 MPa	
		DP	5,07	5,06		
	Saturado	MPa	95,71	95,29		
		DP	9,51	7,19		
	Após CD	MPa	99,05	97,64		
		DP	4,73	5,71		
	Coeficiente de enfraquecimento (K)	(CD/Nat)	0,88	0,89		-
		(CD/Sat)	1,03	1,02		-
Módulo de ruptura	Seco	MPa	8,03	4,07	Mín. 10 MPa	
		DP	0,70	1,09		
	Saturado	MPa	5,63	5,03		
		DP	0,94	0,32		
	Após CD	MPa	7,64	4,56		
		DP	1,44	0,95		
	Coeficiente de enfraquecimento (K)	(CD/Nat)	0,95	1,12		-
		(CD/Sat)	1,36	0,91		-

**Legenda:** DP-Desvio Padrão; CD – Congelamento e Degelo); Nat – Natural; Sat-Saturado.

**Tabela 3.** Resultados da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.

Ensaio		VP (m/s)	
Tipo	Condição	<i>Butterfly Beige</i>	<i>Butterfly Green</i>
Resistência à	Seco	4402,90	3395,53
	Saturado	5316,19	5368,50
Compressão Uniaxial	Após CD	4990,07	3513,56
Módulo de ruptura	Seco	4309,68	2908,63
	Saturado	5234,02	3916,83
	Após CD	4464,07	3199,92

**Legenda:** CD – Congelamento e degelo; VP – Velocidade de propagação de ondas ultrassônicas.

As relações de contato são definidas por contatos sinuosos devidos às formas ovóides dos feldspatos alcalinos, contatos retilíneos atribuídos aos cristais de plagioclásio e contatos engrenados atribuídos aos cristais de biotita, granada e hiperstênio. Minerais acessórios como apatitas e zircões são encontrados nestas rochas como inclusões nos cristais de biotita, microclínio, plagioclásio e quartzo.

Com relação aos valores de absorção d'água e porosidade aparentes (Figura 27A), não há diferença expressiva entre as rochas (aprox. 0,1%) ficando ambas abaixo do valor sugerido como limítrofe para rochas graníticas pela NBR 15844 (ABNT, 2010). Isso indica que as variedades podem perfeitamente serem utilizadas em ambientes úmidos como banheiros e pias. Ao analisar a tabela 4, elaborada com base nas composições mineralógicas identificadas das rochas em estudo, podemos perceber que as densidades dos minerais (a granada, por exemplo) e as porcentagens com que esses minerais aparecem influenciam na densidade final das rochas. No entanto, supõe-se, com base no volume de fraturas preenchidas com o hidróxido de ferro (II) ou hidróxido ferroso  $[Fe(OH)_2]$  presente no *Butterfly Green* (Grau alto, tabela 1) e no *Beige* (Grau baixo, tabela 1), que este composto seja o maior responsável pelo valor mais alto de densidade aparente (Figura 27B) para o *Green* em relação ao *Beige* por ter a densidade maior que a de todos os minerais presentes nestas rochas (Tabela 4).

**Tabela 4.** Relação de densidades e porcentagens minerais.

Minerais e compostos	Densidades ( $kg/cm^3$ ) e referências	Porcentagens minerais (%)	
		<i>Butterfly Beige</i>	<i>Butterfly Green</i>
Plagioclásio	2620 (WEBMINERAL, 2015a)	22	20
Granada (e.g. almandina)	4190 (WEBMINERAL, 2015b)	2	6
Biotita	3090 (WEBMINERAL, 2015c)	2	2
Hiperstênio	3550 (WEBMINERAL, 2015d)	1	1
Microclínio	2590 (WEBMINERAL, 2015e)	62	58
Quartzo	2620 (WEBMINERAL, 2015f)	11	13

Fe(OH) <sub>2</sub> que preenche as fraturas	3400 (Wikipédia, 2015)	Fraturamento baixo	Fraturamento alto
--	------------------------	--------------------	-------------------

Embora os valores de desgaste (Figura 27C) estejam acima do sugerido como limítrofe para rochas graníticas (máximo de 1 mm), a maior quantidade de quartzo (13%) presente na variedade *Green* pode ter aumentado sua resistência a abrasão do teste Amsler, em relação ao *Beige*, após o ciclo de 1000m devido à sua maior dureza. Os valores de desgaste, acima do sugerido como limítrofe pela NBR 15844 (ABNT, 2010), indicam que é preciso ter cautela ao aplicar as em ambientes com alto tráfego sob o risco de perda acelerada do polimento.

Com relação a compressão uniaxial (Figura 27D), os valores de tensão de ruptura para os corpos de prova, bem próximos dos limítrofes sugeridos para rochas graníticas (mínimo 100 MPa) mostram coerência quando comparam-se as duas rochas, haja vista a maior quantidade de microclínio presente no *Butterfly Beige* e o fato destes estarem preenchidos com plagioclásio, conferindo a esta variedade um melhor imbricamento mineral em relação ao *Butterfly Green*. Os valores de compressão uniaxial mostram que estas rochas podem ser utilizadas como elementos estruturais por suportar a tensão de ruptura mínima sugerida como limítrofe.

Os valores de velocidade de propagação (VP) de ondas ultrassônicas (Tabela 3 e Figura 27E) corroboram, em parte, com esta constatação. Entretanto, as VP's relacionadas à condição saturada sofrem uma pequena alteração causada pela água que preenche as fraturas do *Butterfly Green* chegando ao ponto de se equipararem com as VP's medidas no *Butterfly Beige*.

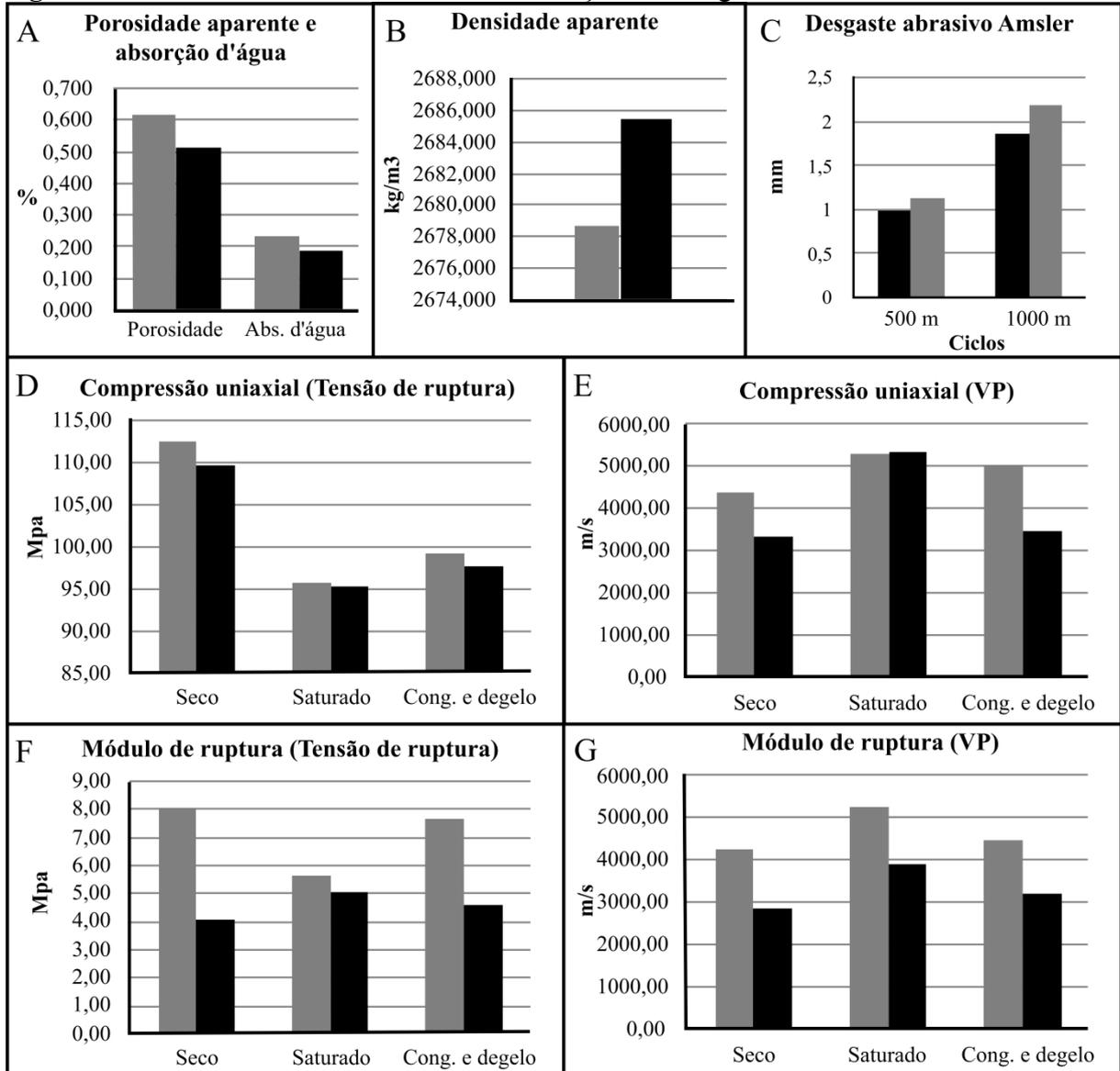
No ensaio de flexão em três pontos ou módulo de ruptura (Figura 27F) os resultados mostraram valores abaixo dos sugeridos como limítrofes para rochas graníticas (10 MPa) para ambas as rochas. Os resultados demonstram que a aplicação destes materiais em fachadas, com insertos metálicos, pode acarretar problemas se os cálculos para o dimensionamento das placas não forem realizados de forma adequada, ou seja, considerando os valores referentes ao ensaio de flexão.

Os valores de VP obtidos para estas rochas (Tabela 3 e Figura 27G) representam bem as tensões de ruptura obtidas no ensaio de flexão em 3 pontos em todas as condições.

Em geral, as diferenças de resistência entre o *Butterfly Beige* e o *Butterfly Green* são justificáveis pelos graus de microfissuramento (Tabela 1: *Beige* - Baixo; *Green* - Alto) e pelo tipo de preenchimento das microfissuras (Tabela 1: *Beige* - Fe(OH)<sub>2</sub>/Plagioclásio/Sericita; *Green* -

Fe(OH)<sub>2</sub> / Sericita), ou seja, o menor grau de fraturamento e o preenchimento das fraturas por plagioclásio, fornecem ao *Butterfly Beige* uma maior resistência à flexão quando comparado ao *Green*.

**Figura 27.** Resultados dos ensaios da caracterização tecnológica



**Legenda:** Barra cinza – *Butterfly Beige*; Barra preta – *Butterfly Green*.

Os coeficientes de enfraquecimento K calculados, para o ensaio de compressão uniaxial e módulo de ruptura, com base nas condições de ensaio (seco, saturado e após o congelamento e degelo) ficaram todos muito próximos de 1 (Tabela 2), valores que, segundo nota da NBR 15844 (ABNT, 2010) são inexpressivos. Logo, os ciclos de congelamento e degelo não influenciaram na resistência mecânica das rochas, fator positivo à aplicação destas em ambientes com temperaturas baixas.

Com relação ao brilho, todos os reagentes provocaram perdas nas superfícies das amostras (Tabela 5). Mesmo não provocando as maiores perdas de brilho, o ácido clorídrico (HCl) 3%vv (Figura 28C com 15,3% de perda) e 18%v (Figura 28D com 15,3% de perda) foram os únicos que provocaram, no *Butterfly Beige*, perdas de brilho visíveis a olho nu. No *Beige* estes reagentes removeram a resina que recobria a superfície e corroeram minerais (Granada, biotita e hiperstênio) ao ponto de deixar suas superfícies foscas. A intensidade das alterações químicas é diretamente proporcional ao aumento da concentração de HCl de 3% vv para 18% vv. Na concentração 18%vv ocorre a cristalização de sais em algumas fraturas e as alterações no hiperstênio ficam mais proeminentes.

O reagente que provocou a maior perda de brilho no *Butterfly Beige* foi o hidróxido de potássio KOH 100g/L (Figura 28B), seguido do ácido cítrico  $C_6H_8O_7$  100g/L (Figura 28F) afetando a camada de resina que recobria a superfície do corpo de prova. O hidróxido de potássio está presente em sabões e isto implica, apesar de possuir valores dentro dos sugeridos para os índices físicos, cautela na aplicação deste material em pias. O ácido cítrico está presente em frutas cítricas e pode se frequentemente em contato com a rocha gerar perda de brilho localizada. Os demais reagentes (Figura 28 A, E, G e H) não provocaram reações perceptíveis a olho nu.

**Tabela 5.** Resultados, em porcentagem, da perda de brilho das rochas no ataque químico.

Rochas	KOH 30g/L	KOH 100g/L	HCl 3%vv	HCl 18%vv	NH <sub>4</sub> Cl 100g/L	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> 100g/L	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> 5%vv	NaClO 20mg/L
<i>Butterfly Beige</i>	10,2 %	16,7 %	15,6 %	15,3 %	15,3 %	16,5 %	11,9 %	12,5 %
<i>Green Butterfly</i>	14,3 %	16,1 %	14,0 %	13,9 %	13,3 %	19,2 %	12,2 %	11,4 %

**Legenda:** KOH – hidróxido de potássio; HCl – ácido clorídrico; NH<sub>4</sub>Cl – cloreto de amônio; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> – ácido cítrico; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> – ácido láctico; NaClO – hipoclorito de sódio.

No *Butterfly Green* o reagente que provocou as maiores alterações estéticas, mesmo não sendo responsável pelas maiores perdas de brilho, também foi o ácido clorídrico em suas duas concentrações (HCl 3%vv – 14,0% de perda e HCl 18%vv – 13,9% de perda).

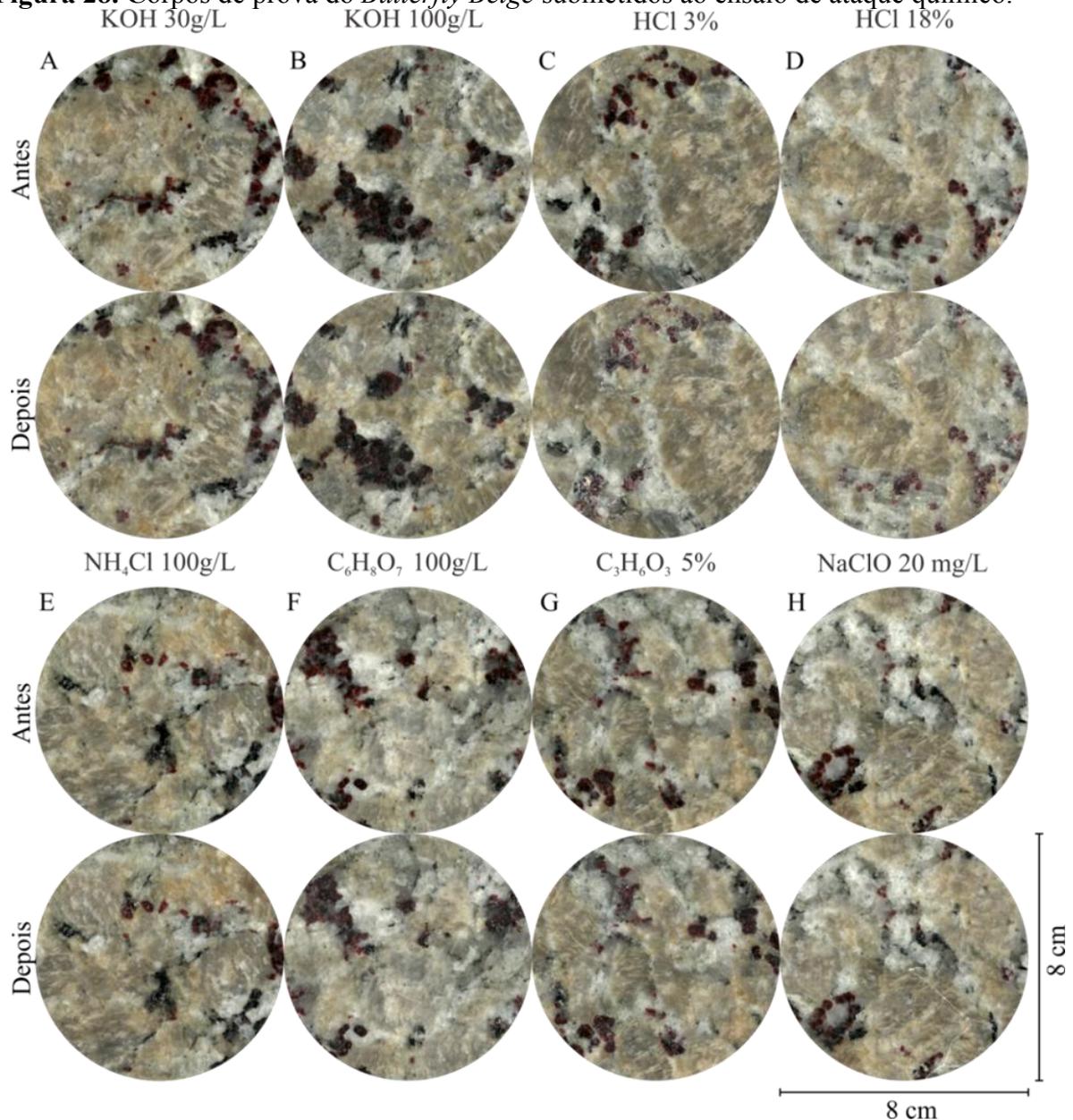
A relação de aumento da intensidade das reações à medida que aumenta a concentração do referido ácido também é evidenciada para esta variedade do quartzo-sienito com hiperstênio estudado.

O HCl na concentração 3%vv (Figura 29C) provocou a remoção parcial do hidróxido ferroso que preenchia as fraturas desta rocha e propiciou a liberação, também parcial, das inclusões de CO<sub>2</sub> responsáveis pela cor verde dos microclínios e por consequência pela cor geral verde deste litotipo. Já com a concentração 18%vv o HCl provocou a total perda da cor

verde característica da rocha (Figura 29D), removendo todas as inclusões de  $\text{CO}_2$ , todo o hidróxido ferroso que preenchia as fraturas e planos de clivagem e também afetando cristais de biotita e granada alterando completamente a rocha.

O reagente que causou a maior perda de brilho no *Butterfly Green* e a maior entre as duas rochas foi o ácido cítrico  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  100g/L (Figura 29F) removendo a resina e provocando deslocamento de biotitas. As mesmas considerações feitas para o *Butterfly Beige* com relação a este reagente se aplicam ao *Butterfly Green* com um agravante que é a coloração escura da rocha.

**Figura 28.** Corpos de prova do *Butterfly Beige* submetidos ao ensaio de ataque químico.

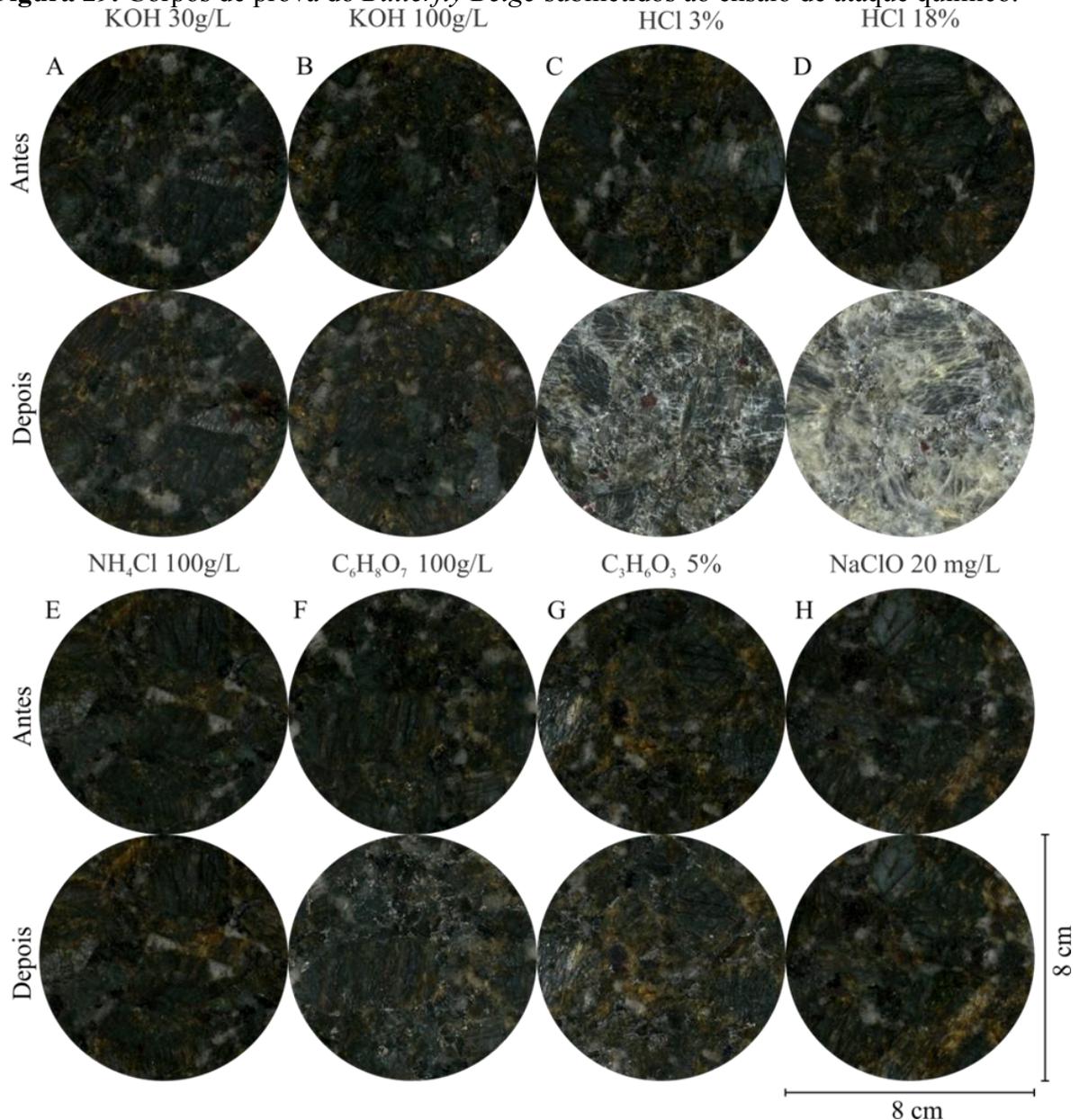


**Legenda:** KOH – hidróxido de potássio; HCl – ácido clorídrico;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – cloreto de amônio;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – ácido cítrico;  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  – ácido láctico;  $\text{NaClO}$  – hipoclorito de sódio.

Os demais reagentes (Figura 29A, B e E), com exceção do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  100g/L (Figura 29E) que não provocou qualquer modificação visualizável a vista desarmada, provocaram apenas a remoção da camada de resina tornando suas superfícies foscas.

O ensaio de ataque químico mostrou, tanto para o *Butterfly Beige* quanto para o *Butterfly Green* que produtos feitos à base de ácido clorídrico como o ácido muriático não devem ser utilizados para sua limpeza devido aos danos causados pelo ácido clorídrico às rochas estudadas.

**Figura 29.** Corpos de prova do *Butterfly Beige* submetidos ao ensaio de ataque químico.



**Legenda:** KOH – hidróxido de potássio; HCl – ácido clorídrico;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – cloreto de amônio;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – ácido cítrico;  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  – ácido láctico; NaClO – hipoclorito de sódio.

### 3.1.8 Conclusões

As rochas ornamentais estudadas, na mina onde foram coletadas, ocorrem livres da deformação regional. Sua distribuição na mina é caótica e dificulta o planejamento das atividades na lavra.

As variedades são representadas por quartzo-sienitos com hiperstênio que se apresentam bastante fraturados. As fraturas no *Butterfly Green* estão preenchidas por hidróxido ferroso [Fe(OH)<sub>2</sub>] e seus minerais, sobretudo o microclínio, apresentam inclusões fluidas de CO<sub>2</sub>. As fraturas no *Butterfly Beige* encontram-se, em sua maioria, preenchidas por plagioclásio. Os graus de fraturamento das rochas são determinantes para o entendimento dos seus comportamentos físico-mecânicos.

A análise petrográfica mostra que as rochas apresentam grande similaridade composicional, textural e estrutural, sendo esta constatação corroborada pelos resultados, da caracterização tecnológica, bem próximos daqueles sugeridos como limítrofes para rochas graníticas com exceção do desgaste abrasivo Amsler e do módulo de ruptura que indicam que cuidados devem ser tomados no tocante a utilização dos litotipos em ambientes de alto tráfego e em fachadas com o uso de insertos metálicos. Em contrapartida os demais ensaios mostram que estas rochas apresentam índices físicos de porosidade e absorção d'água que refletem segurança para suas aplicações em ambientes úmidos como banheiros e pias levando em consideração, no caso das aplicações em cozinhas, os resultados do ataque químico para manutenção e limpeza.

O ensaio de ataque químico revelou que algumas concentrações de ácido clorídrico, mesmo não sendo responsáveis por perdas de brilho muito expressivas, podem gerar alterações cromáticas severas nas superfícies, principalmente do *Butterfly Green*. O ácido possui a capacidade de remover a resina, o hidróxido ferroso que preenche as fraturas dos microclínios e chega ao ponto de destruir e/ou liberar as inclusões de CO<sub>2</sub> que dão a coloração verde característica deste litotipo, descolorindo-o. Este ácido, que está presente no ácido muriático, um produto de limpeza não deve, por consequência, ser utilizado para limpá-lo sendo aconselhado utilizar-se apenas de um pano umedecido com água.

O reagente que provocou a maior perda de brilho foi o C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 100g/L, que a exemplo dos demais reagentes, com exceção do NH<sub>4</sub>Cl 100g/L, removeu a camada de resina e deu um aspecto fosco às superfícies das amostras atacadas do *Butterfly Green*. Já no *Butterfly Beige* estas remoções de resina são menos perceptíveis devido ao tom claro deste litotipo. Entretanto, por estar presente nos sucos de frutas cítricas, recomenda-se cuidado ao manusear

estas bebidas e/ou até as próprias frutas sobre estes materiais sob o risco de causar perdas localizadas de brilho.

### **3.1.9 Agradecimentos**

À Guidoni Mineração Ltda pelo auxílio e cessão das amostras, à CAPES processo: 3030/13-0, ao CNPq Processo: 141706/2012-0 pelas bolsas oferecidas, ao Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” pela infraestrutura e pessoal disponibilizados à pesquisa e ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Núcleo Regional do Espírito Santo – NR-ES pelo apoio dado à realização do teste de resistência ao ataque químico.

## CAPÍTULO 4

### 4.1 ARTIGO 2 - COLORIMETRIA E PERMEAMETRIA APLICADAS À AVALIAÇÃO DAS ROCHAS ORNAMENTAIS *BUTTERFLY BEIGE*, *BUTTERFLY GOLD* E *BUTTERFLY GREEN* SUBMETIDAS AO ENVELHECIMENTO ACELERADO.

#### 4.1.1 Autores

**Thiago M. Bolonini, Antonio M. Godoy**, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Julio de Mesquita Filho, Av. 25A, CEP 13506-900, Rio Claro-SP, Brasil. Contato e-mail: thiagotro@gmail.com.

#### 4.1.2 Resumo

Os quartzos-sienitos hiperstênio conhecidos comercialmente como *Butterfly Beige* e *Butterfly Green* são extraídos no município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo – Brasil. Neste trabalho, ao longo do ensaio de envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>, foram realizadas medições de cor (Padrão CIELab – ΔE, ΔL, Δa, Δb e; reflectância espectral) para quantificação das modificações estéticas causadas pelo ataque físico-químico na câmara e o monitoramento da permeabilidade “C” (permeamtria por intrusão a gás – constante de permeabilidade de Darcy) dos litotipos. A substância química agressiva presente no sistema é produto fotoquímico do SO<sub>2</sub>, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico), e seu

objetivo é o de simular reações que acontecem durante a exposição das rochas às chuvas ácidas. Deste experimento resultaram alterações estéticas significativas no *Butterfly Green* que, por se tratar de uma rocha escura, sofreu uma perda considerável de cor ( $\Delta E$  após 100 ciclos = 3,87) ficando mais clara ( $\Delta L$  após 100 ciclos = 3,57) devido também às variações de “a”, que mostrou sua coloração verde ( $\Delta a$  após 100 ciclos = -0,45) e de “b” ( $\Delta b$  após 100 ciclos = 1,43) que definiu o amarelamento causado na rocha, ambos corroborados pela maior reflectância entre os 550 e 590 nm. Para o *Butterfly Beige* as consequências das alterações foram menos nocivas, pois, por ter um tom claro, apresentou quase que metade da variação na iluminância ( $\Delta L$  após 100 ciclos = 1,98) verificada no *Green*. As variações de “a” ( $\Delta a$  após 100 ciclos = -0,07) e de “b” ( $\Delta b$  após 100 ciclos = -0,93) mostram que a rocha ficou no campo entre o verde e o azul. O mineral que mais influenciou estes resultados foi o microclínio presente tanto no *Butterfly Beige*, quanto no *Green*. Quanto à permeabilidade o *Butterfly Green* apresentou maior valor acumulado ( $C = 0,0097$ ) ao longo dos ciclos na câmara, seguido do *Butterfly Beige* ( $C = 0,0095$ ).

**Palavras-chave:** colorimetria, permeamtria, envelhecimento acelerado.

#### 4.1.3 Abstract

The quartz-syenites with hypersthene commercially known as Butterfly Beige and Green, are extracted in Barra de São Francisco, Espírito Santo State - Brazil. In this work , along the accelerated aging test in chamber with SO<sub>2</sub> saturated atmosphere were performed: color measurements (CIELab Standard -  $\Delta E$ ,  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  and spectral reflectance) for quantification of the aesthetic changes caused by physical - chemical attack in the chamber and ; monitoring permeability "C" (Gas intrusion permeametry - Darcy's permeability constant) of the rock types. The aggressive chemical agent in the system is an SO<sub>2</sub> photochemical product, the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sulfuric acid), and its purpose is to simulate reactions that occur during exposure of rocks to acid rain. This experiment resulted in significant aesthetic changes on Butterfly Green, because it is a dark rock, suffered a considerable color loss (  $\Delta E = 3.87$  after 100 cycles ) getting lighter ( $\Delta L$  after 100 cycles = 3.57), also due to the variations of “a” , which showed its green ( $\Delta a = -0.45$  after 100 cycles) and “b” ( $\Delta b = 1.43$  after 100 cycles) that defined the yellowing caused on rock surface, both supported by the higher reflectance between 550 and 590 nm. For the Butterfly Beige the alteration consequences were less harmful, because it have a clear tone, showed almost half of the variation in luminance ( $\Delta L = 1.98$  after 100 cycles) checked in Green. Changes in “a” ( $\Delta a = -0.07$  after

100 cycles) and “b” ( $\Delta b = -0.93$  after 100 cycles) showed that the rock was inside green and yellow field respectively. The mineral that most influenced these findings was the orthoclase identified both in the Butterfly Beige, as in Green. About the permeability, the Butterfly Green showed higher cumulative value ( $C = 0.0097$ ) along the cycles in the chamber, followed by Butterfly Beige ( $C = 0.0095$ ).

**Keywords:** colorimetry, permeametry, accelerated aging.

#### 4.1.4 Introdução

Torquato et al. (2008) descrevem o envelhecimento acelerado como uma forma de apressar o processo laboratorial de envelhecimento de rochas sãs, tendo em vista a avaliação de suas resistências ao intemperismo, face aos danos causados pelas variações de temperatura e umidade na presença de uma atmosfera saturada em dióxido de enxofre, simulando regiões industrializadas. Tais danos são tratados por Grossi et al. (1999), onde mostram que o envelhecimento de rochas para revestimento e pedras de cantaria em ambientes urbanos pode estar associado à deposição de poluentes sob a forma de gases ácidos e partículas sobre as superfícies das rochas.

Estudos de alteração realizados por Simão (2003) e Simão et al. (2010) em rochas ígneas demonstraram que, mesmo rochas aparentemente sãs, podem apresentar problemas de degradação rápida quando submetidas a ambientes quimicamente agressivos ou a climas com características peculiares. Tais modificações são traduzidas na perda de qualidade da rocha e este tipo de estudo propicia a qualificação das rochas ornamentais face aos agentes agressivos da atmosfera. Sethi (1971), Takahashi et al. (1975a, b), Kasahara e Takahashi (1976) e McGraw (1982) demonstram que o  $\text{SO}_2$ , em presença de umidade e luz permite a nucleação de partículas, fotoquimicamente formadas, de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

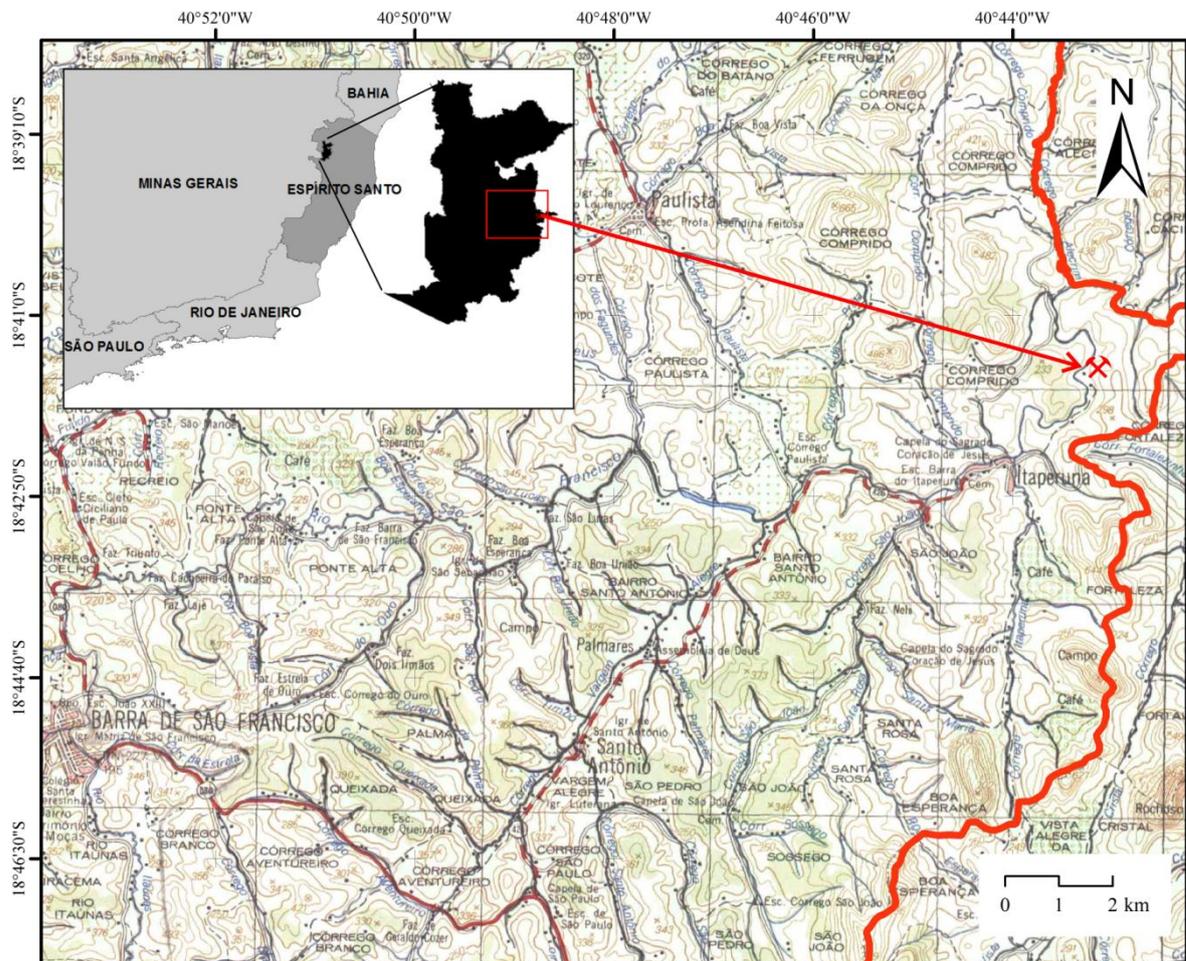
Figueiredo et al. (2005) e Torquato et al. (2008), utilizaram o mesmo processo automatizado de envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em  $\text{SO}_2$  utilizado, com algumas adaptações, neste trabalho em concomitância com a medição de cor a exemplo de Figueiredo et al. (2004).

Os objetivos deste trabalho são, em suma, avaliar o comportamento da cor e da permeabilidade das rochas ornamentais estudadas frente teste de envelhecimento acelerado e a influência da distribuição mineralógica no controle das variações destas propriedades para fornecer informações úteis ao direcionamento das aplicações destes materiais na construção civil

#### 4.1.5 Contexto geológico regional

As rochas ornamentais estudadas são extraídas no distrito de Itaperuna, Município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo, Brasil (Figura 30) em um maciço que aflora sob a forma de um corpo intrusivo alongado com aproximadamente 35 km de eixo maior de direção NE-SW. Este corpo intrusivo insere-se no contexto do Orógeno Araçuaí (PEDROSA-SOARES et al., 1992, 2001, 2006, 2007; MARTINS et al., 2004; MARSHAK et al., 2006; ALKIMIN et al., 2007; Noce et al., 2007) que, segundo texto publicado pela CPRM (2007a), guarda marcantes evidências dos estágios pré-colisional (630-585 Ma), sin-colisional (585-560 Ma), tardi-colisional (560-535 Ma) e pós-colisional (530-490 Ma).

**Figura 30.** Localização da mina onde foram coletadas as amostras.



**Legenda:** A linha sinuosa em vermelho mostra a divisa entre os municípios de Barra de São Francisco - ES e Nova Venécia - ES. *Datum* SIRGAS 2000.

No estágio pré-colisional (630-585 Ma), acrescionário, foi edificado um arco magmático cálcio-alcalino em ambiente de margem continental ativa (Figura 31), constituída

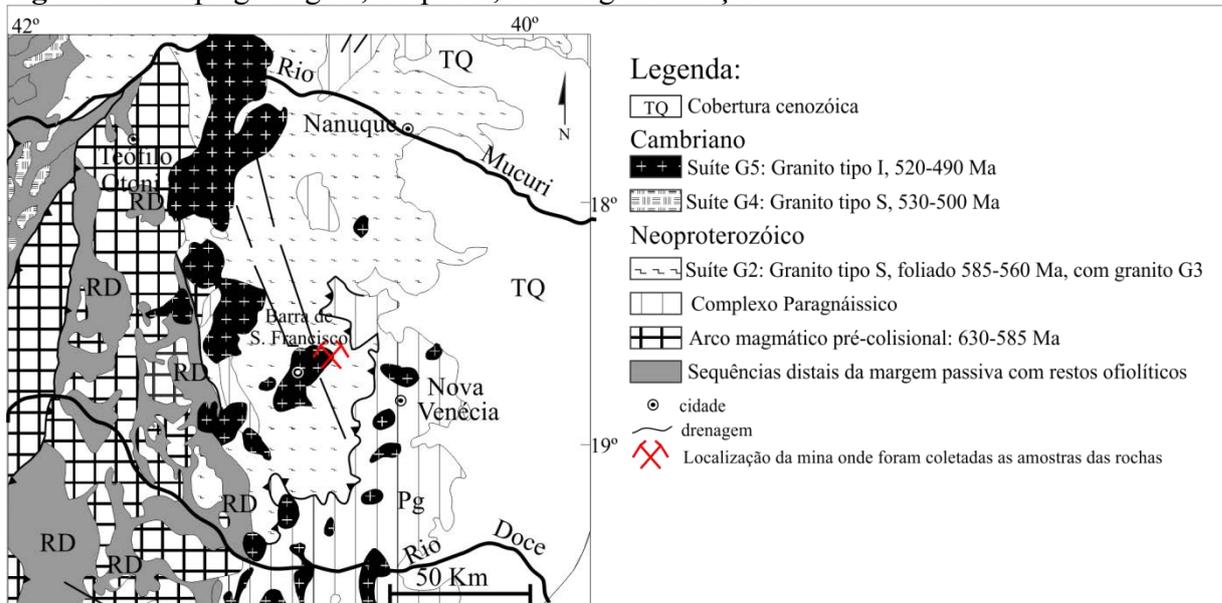
por batólitos tonalíticos a granodioríticos, ricos em autólitos dioríticos e máficos, deformados, que registram a foliação regional em fácies anfíbolito a granulito. Denominações locais desta suíte são Galiléia, São Vítor, Mascarenhas e várias outras.

Entre os estágios pré-colisional e sin-colisional ocorreu sedimentação dos protólitos do complexo paragnáissico (Figura 31) da região setentrional do Espírito Santo, que contém zircões detriticos com idades entre 630 e 600 Ma. A rocha predominante neste complexo é um gnaisse peraluminoso (rico em granada, cordierita e/ou sillimanita) que atingiu metamorfismo da fácies granulito.

Na região da Folha de Mantena – MG, as unidades aflorantes do Orógeno correspondem a Supersuítas G5 (Cambriano) e G2 (Neoproterozóico) (PEDROSA-SOARES et al., 2006). Os autores, em 2007, classificam as Supersuítas como Suíte G5 (Cambriano), na qual o corpo intrusivo de onde são extraídas as rochas utilizadas neste estudo está inserido e Suíte G2 (Neoproterozóico), como mostra a figura 31.

Roncato Júnior (2009), entretanto, coloca o Orógeno Araçuaí subdivido, na região da folha geológica de Mantena-MG, entre a Cambriana Suíte Intrusiva Aimorés (Charnockito) e a Neoproterozóica Suíte Carlos Chagas (deformada). Tais subdivisões classificam de forma particular o mesmo conjunto de rochas.

**Figura 31.** Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí.



**Fonte:** Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2007)

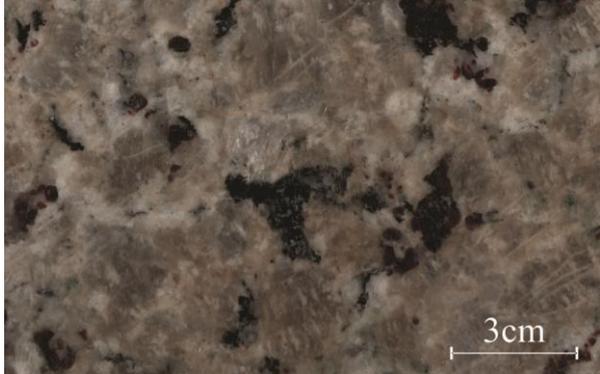
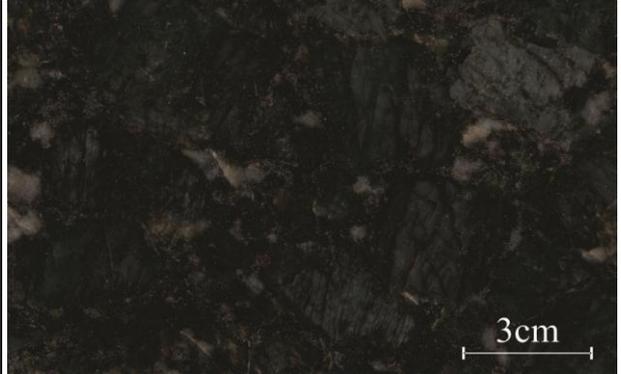
A suíte G5, de maneira geral, é constituída por rochas graníticas do Tipo I, livres da foliação regional, cuja ocorrência se limita ao núcleo do orógeno. Estas intrusões podem

conter fácies charnockíticas e enderbíticas. Na porção sul do orógeno, em decorrência da exposição de nível crustal mais profundo, são comuns os plútons zonados que mostram núcleos (raízes) de composição básica. A composição predominante das intrusões G5 varia de monzogranito a sienogranito, geralmente porfirítico a sub-porfirítico, com frequentes enclaves máficos e eventuais xenólitos de rocha encaixante (ALMEIDA, 2004).

#### 4.1.6 Materiais e métodos

As duas rochas ornamentais denominadas *Butterfly Beige* e *Butterfly Green* correspondem a quartzo sienitos com hiperstênio de colorações bege e verde, respectivamente (Tabela 6).

**Tabela 6.** Ilustração e descrição das rochas utilizadas.

<i>Butterfly Beige</i>	<i>Butterfly Green</i>
	
<p>Rocha com textura fanerítica inequigranular, hipidiomórfica, de granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0,2 cm a 4,5 cm, de coloração bege, estrutura isotrópica, composta por: microclínio (62%), plagioclásio (22%), quartzo (11%), granada (3%) biotita e hiperstênio (2%).</p>	<p>Rocha alotriomórfica, de textura fanerítica inequigranular, de granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0,2 cm a 4 cm, de coloração verde, estrutura isotrópica, composta por: microclínio (58%), plagioclásio (20%), quartzo (13%), granada (6%) biotita e hiperstênio (3%).</p>

Foram utilizados no envelhecimento acelerado, para cada litotipo, um total de 5 (cinco) corpos de prova com arestas medindo 2 cm, 10 cm e 15 cm e 1 (dois) corpo de prova cilíndrico com 1,5 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro.

Os corpos de prova com forma de paralelepípedos foram utilizados para avaliação das propriedades de cor e os cilíndricos para determinação da permeabilidade.

A câmara climática utilizada foi a Fitoclima 300EDTU Aralab, configurada (Tabela 7) para passar por períodos intercalados de 7 horas com temperatura interna de 60°C e 30% de

umidade (seguimentos 4 e 5) e 6 horas com 25°C e 95% de umidade (seguimento 6), com concentração constante de gás (SO<sub>2</sub>) em 25 ppm.

Esses períodos equivalem, somados, ao tempo diário médio de insolação a que as rochas são submetidas (das 5:30h às 18:30h *e.g.*) e o tempo excedente (seguimentos 1, 2, 5 e 7) é o que a câmara gasta para ligar e se estabilizar nas configurações de temperatura e umidade.

A câmara foi programada para realizar períodos ininterruptos de 25 ciclos, com avaliações visuais entre as exposições.

O dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) em presença de luz ultravioleta, oxigênio e umidade, é fotoquimicamente transformado (KASAHARA e TAKAHASHI, 1976) no ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) presente nas chuvas ácidas.

A perda de massa foi calculada através da equação 9 e representada em porcentagem. A relação de todos os procedimentos adotados, adaptados da norma CEN199X (1995), pode ser visualizada na tabela 8.

$$(\Delta p) = \frac{Mn - Mo}{Mo} \times 100 \quad \text{Equação (9)}$$

Em que:  $\Delta p$  = Porcentagem de perda de massa;  $Mn$  = pesagem ou massa após um ciclo  $n$  qualquer e;  $Mo$  = pesagem ou massa inicial.

**Tabela 7.** Configuração do teste de envelhecimento acelerado.

Propriedade	Um ciclo* (segmentos)						
	1	2	3	4	5	6	07**
Temperatura (°C)	25	25	60	60	25	25	25
Umidade (%)	95	95	30	30	95	95	95
Tempo (h)	0	1	1	6	1h 30 min	6	1 min.
Próximo segmento	2	3	4	5	6	3	7

**Notas:** \*Depois do 6º segmento, o programa, retorna para o 3º ao 6º por 24 vezes antes de ir para o 7º e último segmento; \*\* Este segmento só irá rodar depois de completados todos os outros ciclos (3º ao 6º segmento), ou seja, no 25º ciclo.

Na aquisição dos dados (medições, observações, anotações e interpretações acerca da ausência ou do surgimento de peculiaridades em cada corpo de prova, amostra ou litotipo) foram utilizadas, além da câmara fitoclima 300EDTU, a câmera Nikon Coolpix P510, a lupa binocular óptica Nikon SMZ645, o Espectrofotômetro Konica Minolta CM-500i, o Permeâmetro por intrusão a gás GP-M100A da PMI - *Porous Materials, Inc.* e a impressora multifuncional Epson para digitalização com resolução máxima de 600 dpi.

Antes de todas as medições, com o espectrofotômetro, foi feita uma calibração do equipamento com o padrão fornecido pela própria empresa.

As configurações de medição são definidas pelo ângulo do observador (10°), pela quantidade de medidas (8) feitas pelo espectrofotômetro para definição da média (valor final de medição) de cor e reflectância para cada ponto e pelo padrão de cor utilizado CIELab (HUNTERLAB, 2008).

**Tabela 8.** Etapas e procedimentos adotados para realização dos trabalhos.

		Natural	50 ciclos	100 ciclos
Procedimentos	Pesagem		Retirada da câmara	Retirada da câmara
	Secagem por 24h (até a massa constante)		Pesagem	Pesagem
	Pesagem e cálculo da perda de massa		Secagem por 24h (até a massa constante)	Secagem por 24h (até a massa constante)
	Aquisição e digitação dos dados de cor (CIELab e reflectância espectral). Total de 75 pontos amostrados por litotipo.		Pesagem e cálculo da perda de massa	Pesagem final e cálculo da perda de massa.
	Digitalização das superfícies dos corpos de prova		Aquisição e digitação dos dados de cor (CIELab e reflectância espectral). Total de 75 pontos amostrados por litotipo.	Aquisição e digitação dos dados de cor (CIELab e reflectância espectral). Total de 75 pontos amostrados por litotipo.
	Medição da permeabilidade (C)		Digitalização das superfícies dos corpos de prova	Digitalização das superfícies dos corpos de prova
	Observação e fotografia em lupa óptica binocular.		Medição da permeabilidade (C)	Medição da permeabilidade (C)
	Inserção na câmara		Observação e fotografia em lupa óptica binocular. Inserção na câmara	Observação e fotografia em lupa óptica binocular.

A aquisição dos dados de cor (tabela 9) foi feita com o uso de uma malha de medição (gabarito) elaborada de acordo com as medidas dos corpos de prova, perfazendo um total de 15 aquisições por corpo de prova, por ciclo.

**Tabela 9.** Configurações e propriedades medidas pelo espectrofotômetro.

	Dados obtidos	Dados analisados	Base para interpretação
Padrão de cor CIELab		$\Delta L$ – Variação da Iluminância	$\Delta L$ : (+) mais claro; (-) mais escuro.
		$\Delta E$ – Variação total de cor	$\Delta E$ : Quanto maior o valor, maior a variação de cor.
		$\Delta a$ – Variação de cor no eixo a	$\Delta a$ : (+) mais vermelho; (-) mais verde.
		$\Delta b$ – Variação de cor no eixo b	$\Delta b$ : (+) mais amarelo; (-) mais azul.

**Obs.:** As setas brancas indicam o sentido em que foram feitas as aquisições. Este procedimento foi respeitado em todas as aquisições, em todos os corpos de prova.

Depois de feitas as aquisições nas amostras ao natural, foram feitas as identificações dos minerais presentes nos centro de cada ponto de medição para avaliar a influencia destes no comportamento da cor (ver anexo 3).

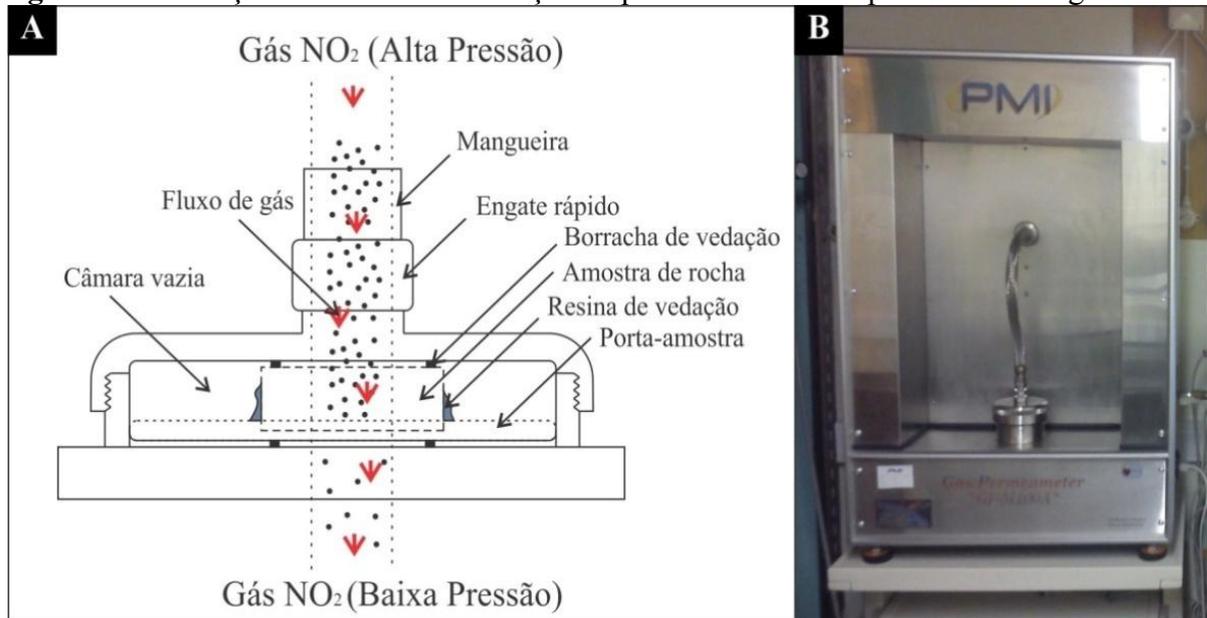
A constante de permeabilidade ( $C$ ), que é a propriedade que uma rocha possui de permitir a passagem de fluidos sem comprometimento de sua estrutura ou o deslocamento de suas partes foi obtida, conforme ilustrado na figura 32, com base na equação 10 (PMI, 1996).

$$C = \frac{8FTV}{BD^2(P^2-1)} \quad \text{Equação (10)}$$

Em que:  $C$  = Constante de permeabilidade de Darcy;  $F$  = Fluxo;  $T$  = Espessura do corpo de prova;  $V$  = Viscosidade do gás ( $\text{NO}_2 = 0,0185$ );  $D$  = Diâmetro do corpo de prova;  $P$  = Pressão (atmosferas).

O teste consiste em injetar gás ( $\text{NO}_2$ ) a alta pressão e medir o que consegue atravessar o corpo de prova (Figura 32A) com o uso do permeâmetro por intrusão a gás (Figura 32B).

**Figura 32.** Ilustração do método de medição da permeabilidade no permeâmetro a gás.



**Legenda:** A) *Butterfly Beige*; B) *Butterfly Gold*; C) *Butterfly Green*.

#### 4.1.7 Resultados e discussão

As figuras 33 e 34 representam as superfícies digitalizadas dos corpos de prova expostas ao teste de envelhecimento acelerado. Nelas é possível visualizar a evolução da alteração cromática ao longo dos ciclos no teste.

O *Butterfly Beige* (Figura 33) mostra um nítido clareamento da superfície à medida que aumentam os ciclos de exposição à atmosfera saturada em dióxido de enxofre. Essa constatação pode ser confirmada no gráfico de reflectância espectral (Figura 33), onde: à medida que aumentam os ciclos de exposição, diminui a contribuição das cores no espectro visível, aproximadamente, entre os comprimentos de onda 400 nm e 495 nm que correspondem às regiões do violeta e do azul. Esse efeito pode estar associado à limpeza da superfície, reflexo da corrosão provocada pelo  $H_2SO_4$ .

**Figura 33.** Ilustração do resultado do envelhecimento acelerado para o *Butterfly Beige*.



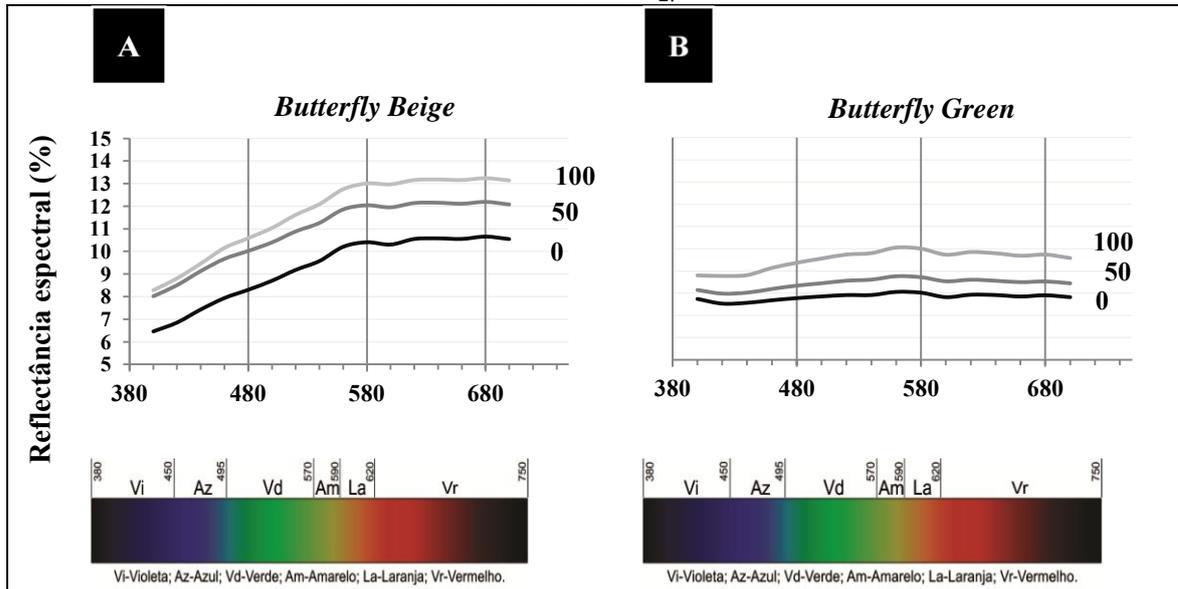
Na figura 34 pode-se notar o dano causado pela cristalização de sais à aparência estética do litotipo polido *Butterfly Green*.

**Figura 34.** Ilustração do resultado do envelhecimento acelerado para o *Butterfly Green*.



A reflectância espectral medida (Figuras 35A, 35B) bem como a variação da iluminância (Figuras 36A, 36B) mostram um leve e regular clareamento na superfície das amostras, com uma pequena exceção na reflectância espectral do *Butterfly Green* entre os 550 e 590 nm (Figura 35B), dados corroborados pelos  $\Delta L$  positivos (8,51 nos primeiros 50 ciclos e 3,57 de variação total).

**Figura 35.** Evolução da reflectância espectral ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado na câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>.



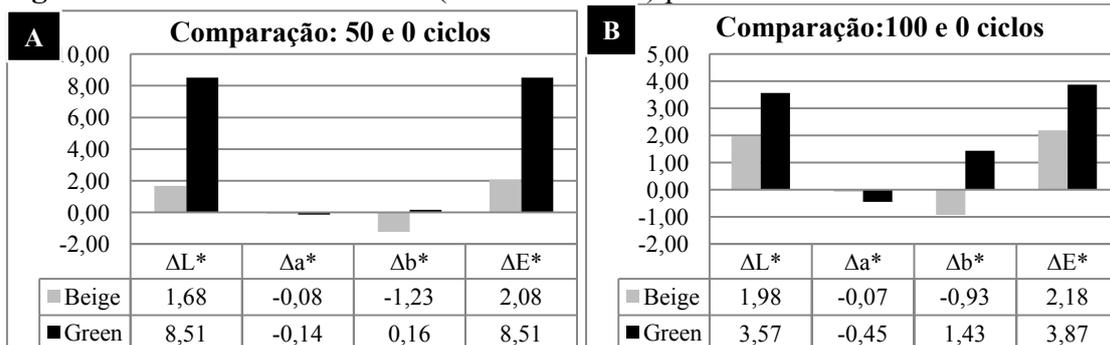
**Legenda:** Os números dentro do gráfico indicam os ciclos de envelhecimento (0 ou natural, 50 e 100 ciclos).

Quando comparado ao *Butterfly Green*, o *Beige* obteve valores menores de variação nos parâmetros colorimétricos (Figura 36A).

Os valores de variação dos parâmetros “a” e “b” sugerem que tanto o *Beige*, quanto o *Green* tiveram, mesmo após os 100 ciclos de envelhecimento, variações muito sutis com  $\Delta a = -0,07$  e  $\Delta b = -0,93$  para o *Beige* e  $\Delta a = -0,45$  e  $\Delta b = 1,43$  para o *Green*.

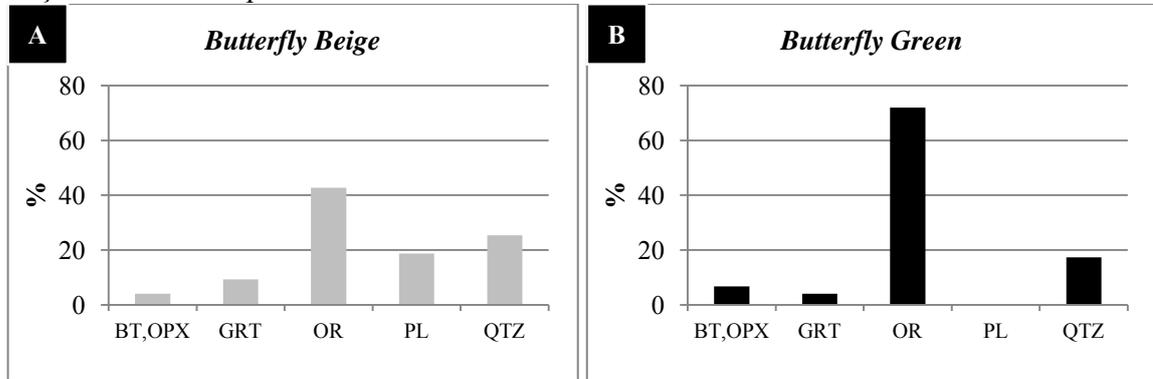
A variação total de cor mostra a rocha que mais sofreu alteração no padrão de cor. Em todos os intervalos de ciclos (0-50 e 0-100), o *Butterfly Green* obteve a maior variação ( $\Delta E = 8,51$  nos primeiros 50 ciclos e de 3,87 após os 100 ciclos) em relação ao *Beige* ( $\Delta E = 2,08$  após os primeiros 50 ciclos e  $\Delta E = 2,18$  após os 100 ciclos), o que permite dizer que o *Beige*, de modo geral, teve suas características estéticas menos danificadas quando o comparamos ao *Butterfly Green* (Figura 36B).

**Figura 36.** Dados colorimétricos (Padrão CIELab) para as rochas submetidas ao ensaio.



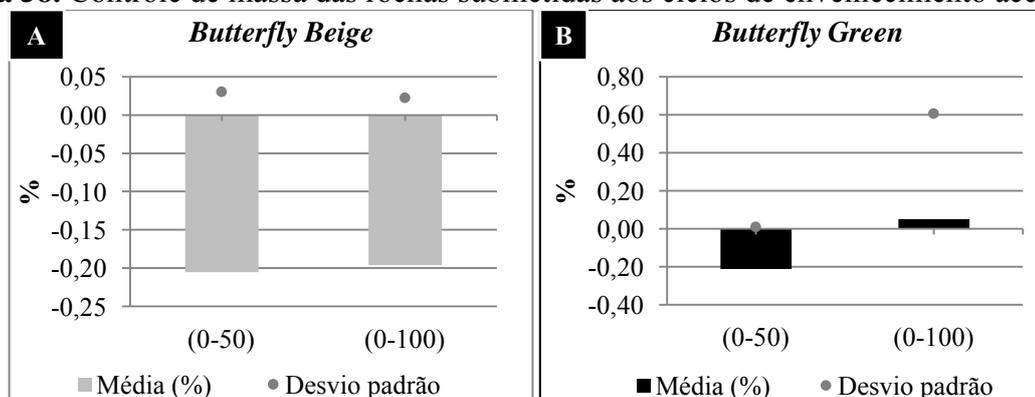
Na identificação dos minerais presentes nos pontos de medição de cor, o microclínio foi o mineral mais frequente tendo o *Beige* 43% (Figura 37A) e o *Green* 72% (Figura 37B).

**Figura 37.** Ocorrência, em porcentagem, dos minerais identificados no centro dos pontos de medição da cor na superfície das amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado.

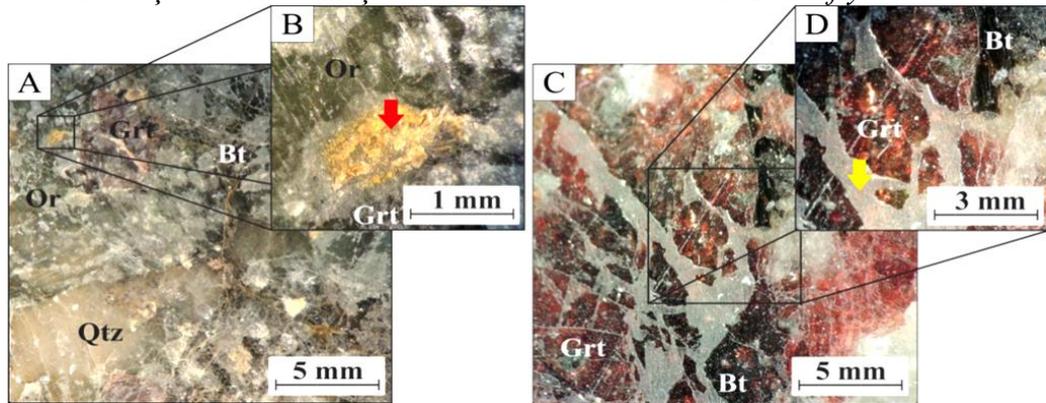


O controle de massa permitiu avaliar a perda/ganho de massa ao longo dos ciclos, mostrando que houve para o *Butterfly Green*, ainda que com valores pequenos, duas situações: I. Corrosão superficial e no interior de microdescontinuidades, nos primeiros 50 ciclos, evidenciada pela perda de massa (Figura 38A, 38B); II. Na sequência (últimos 50 ciclos) houve a cristalização de sulfetos, tanto nas superfícies dos cristais corroídos quanto no interior dos planos de descontinuidades das amostras (Figura 39A, 39B). Para o *Butterfly Beige* foi identificada uma, também incipiente perda de massa, provavelmente ocasionada pela corrosão superficial de alguns minerais como, por exemplo, granadas (Figura 39C, 39D), biotitas e hiperstênios devido às eletronegatividades e às reatividades dos metais, presentes em suas composições químicas (Fe, Mg nos hiperstênios e biotitas; e. g.), com ácidos. Os desvios padrão mostram pouca dispersão entre as amostras (<1).

**Figura 38.** Controle de massa das rochas submetidas aos ciclos de envelhecimento acelerado.



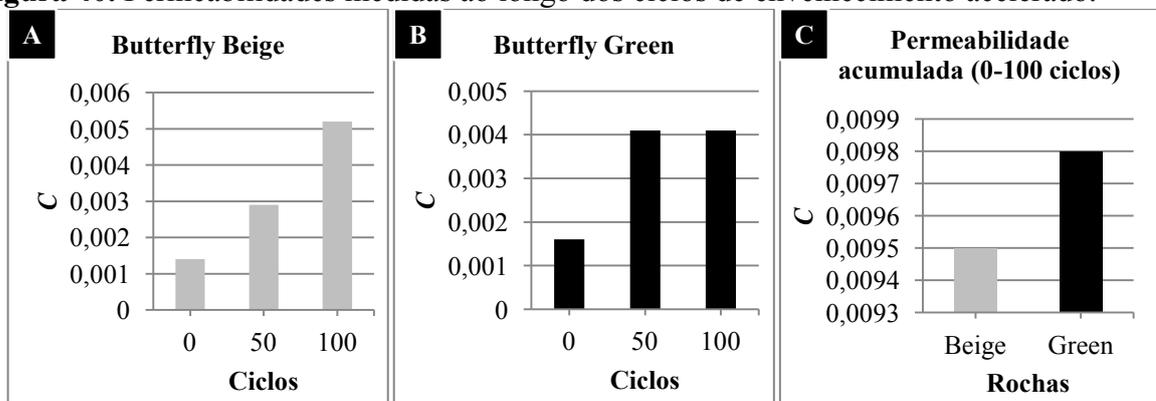
**Figura 39.** Ilustração da cristalização de sulfetos e corrosões no *Butterfly Green*.



A permeamtria mostrou para *Butterfly Green* uma maior permeabilidade, quando comparado ao *Butterfly Beige*, principalmente nos primeiros 50 ciclos de envelhecimento (Figuras 40A, 40B). Dos 50 ciclos para os 100 (Figura 40B) a hipótese da cristalização de sais na superfície na amostra, principalmente nas microfissuras, é confirmada, pois foi criada uma fina camada que funcionou como “impermeabilizante” impedindo, de forma sutil, que o gás penetrasse a amostra durante permeamtria (Figura 41).

Ao analisar o gráfico de permeabilidade acumulada (Figura 40C) percebe-se a maior susceptibilidade à percolação de fluidos do *Butterfly Green*. Tal diferença se deve primeiro à presença, distribuída em todas as amostras do *Butterfly Green*, de microdescontinuidades sob a forma de planos de clivagem e microfissuras, como as mostradas na figura 42A, e se deve também a grande quantidade de microclínio presente na rocha. No *Butterfly Green*, os planos de clivagem dos minerais são preenchidos por  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Já no *Butterfly Beige*, as fraturas encontram-se, em sua maioria, preenchidas por plagioclásio (Figura 42B) cuja presença se deve às relações de intercrescimento mineral.

**Figura 40.** Permeabilidades medidas ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado.

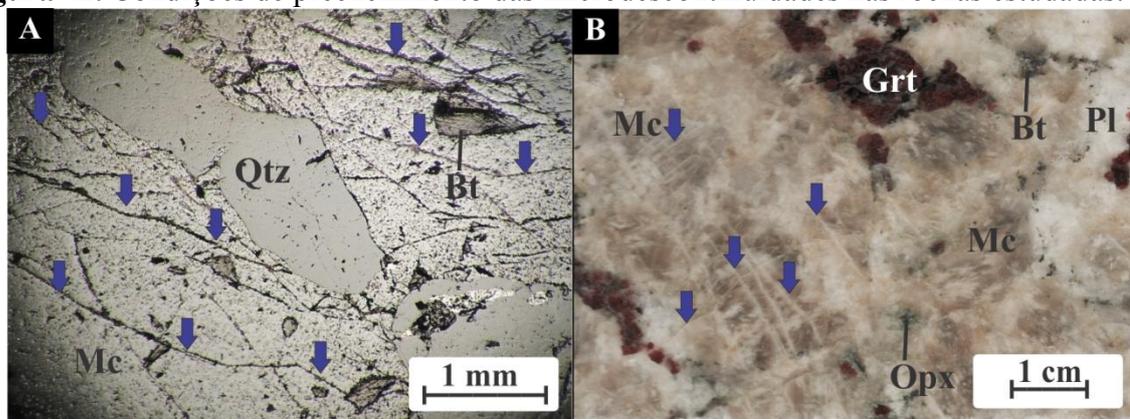


**Figura 41.** Cristalização de sulfetos em descontinuidades em um microclínio (Mc).



**Legenda:** Mc – Microclínio; Qtz – Quartzo.

**Figura 42.** Condições de preenchimento das microdescontinuidades nas rochas estudadas.



**Legenda:** Bt - Biotita; Grt – Granada; Mc – Microclínio; Pl – Plagioclásio; Qtz – Quartzo. Setas Azuis: em (A) indicam microdescontinuidades abertas; em (B) indicam microdescontinuidades preenchidas. A imagem (A) foi obtida com o posicionamento dos pontos de iluminação da lupa binocular, semi-paralelos as superfície da rocha. A imagem (B) foi retirada, com iluminação direta, também com o uso de uma lupa binocular.

#### 4.1.8 Conclusões

O teste de envelhecimento acelerado mostrou, de forma clara, o quanto podem ser alteradas as superfícies de materiais pétreos expostos a ambientes físico-químicos agressivos, a exemplo do ácido sulfúrico presente nas chuvas ácidas.

Os testes mostram que rochas de mesma gênese podem responder de forma diferente a solicitações idênticas. Este é o caso dos quartzo-sienitos com hiperstênio *Butterfly Beige* e *Butterfly Green*, rochas ornamentais extraídas em uma mesma pedreira, no município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo – Brasil. No entanto, pequenas diferenças na distribuição mineralógica como, por exemplo, na distribuição do microclínio, e na condição de preenchimento das micro-descontinuidades nestas rochas (*Butterfly Beige* com preenchimento de plagioclásio) tornam-se características de fundamental importância na interpretação dos resultados obtidos.

A quantidade de cristais de microclínio presente nos pontos de medição de cor (72% no *Green*, 43% no *Beige*), tem ligação direta com os resultados obtidos para cor e permeabilidade dessas ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado, pois o microclínio é o mineral que possui as microdescontinuidades que as diferenciam estruturalmente por suas condições de preenchimento. A variação da temperatura, durante os ciclos de envelhecimento, pode ter funcionado como facilitadora da intrusão dos fluidos nas microdescontinuidades presentes, sobretudo no *Butterfly Green*, dilatando e contraindo cristais e, por conseqüência, abrindo fissuras não-preenchidas.

As modificações de cor obtidas pelo *Butterfly Green* ( $\Delta E$  após 100 ciclos = 3,87) em relação ao *Butterfly Beige* mostram ( $\Delta E$  após 100 ciclos = 2,18) que esta rocha necessita de maior cuidado na escolha do local de aplicação. Locais úmidos e expostos à luz solar podem potencializar a ocorrência dos manchamentos (clareamentos) e corrosões (perda de lustro), principalmente em grandes centros ou nas proximidades de pólos industriais, devido à quantidade de  $SO_2$  presente, em maior concentração nestes locais, na atmosfera.

A permeabilidade medida indica maior susceptibilidade à percolação de fluidos para o *Butterfly Green* ( $C = 0,0097$ ) mostrando que, além de ter sua superfície mais facilmente alterada, tais alterações podem penetrar mais em sua estrutura. Esta constatação indica que maiores cuidados devem ser tomados ao aplicar estes materiais em ambientes externos em regiões onde a umidade é elevada e onde há concentrações elevadas de  $SO_2$  na atmosfera. A presença do ácido sulfúrico, fotoquimicamente formado, na chuva ácida pode acarretar perda de brilho e aumento progressivo da permeabilidade, por isso aconselha-se aplicar estes materiais em ambientes internos.

#### **4.1.9 Agradecimentos**

À Guidoni Mineração Ltda pelo auxílio e cessão das amostras, à CAPES processo: 3030/13-0, ao CNPq Processo: 141706/2012-0 pelas bolsas oferecidas e ao Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal pela infraestrutura e pessoal disponibilizados à pesquisa.

## CAPÍTULO 5

### 5.1 ARTIGO 3 - UTILIZAÇÃO DA PROGRESSÃO ARITMÉTICA DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA PREVISÃO DA DESCARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE ROCHAS ORNAMENTAIS.

#### 5.1.1 Autores

**Thiago M. Bolonini, Antônio M. Godoy**, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Julio de Mesquita Filho, Av 24A, CEP 13506-900, Rio Claro-SP, Brasil. Contato e-mail: thiagotro@gmail.com.

#### 5.1.2 Resumo

No envelhecimento acelerado de rochas ornamentais em câmara saturada em SO<sub>2</sub>, as interações físico-químicas têm o objetivo de simular a exposição das mesmas às chuvas ácidas. As presenças de SO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O, somadas à incidência de radiação solar (externa) permitem a formação fotoquímica do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e a correlação entre as digitalizações das superfícies dos corpos de prova, antes e após as exposições ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, propicia a análise da evolução das alterações causadas. A estimativa do tempo gasto, em anos, para que as alterações descaracterizem totalmente a aparência estética da superfície das amostras é feita com a progressão aritmética do coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ) que permite, quando igual a 0 (zero), afirmar a inexistência de correlação entre imagens de amostras submetidas ao ensaio e suas imagens originais ao natural. Os resultados apontam o *Butterfly Gold* como o mais susceptível à descaracterização estética superficial (3,08 anos), seguido do *Butterfly Green* (3,91 anos) e do *Butterfly Beige* (16,03 anos). Ressalta-se que a descaracterização não implica, necessariamente, em alteração ou comprometimento estrutural ou físico-mecânico da rocha. A concentração do gás na câmara (25 ppm) foi superelevada

propositalmente para acelerar o processo de deterioração. É importante lembrar que a câmara simula as condições climáticas em fluxo praticamente contínuo necessitando o pesquisador, para as interpretações, considerar a concentração de SO<sub>2</sub> na atmosfera, a duração das estações chuvosas, a incidência de chuvas ácidas e suas intensidades ao longo de um ano nos diferentes territórios. As previsões aqui realizadas não são impeditivos para aplicação destes materiais em ambientes externos nem tampouco internos, pois procedimentos usuais de limpeza podem ser perfeitamente aplicados para conservação dos mesmos.

**Palavras-chave:** Envelhecimento acelerado, descaracterização estética, correlação de imagens, coeficiente de correlação linear de Pearson, progressão aritmética.

### 5.1.3 Abstract

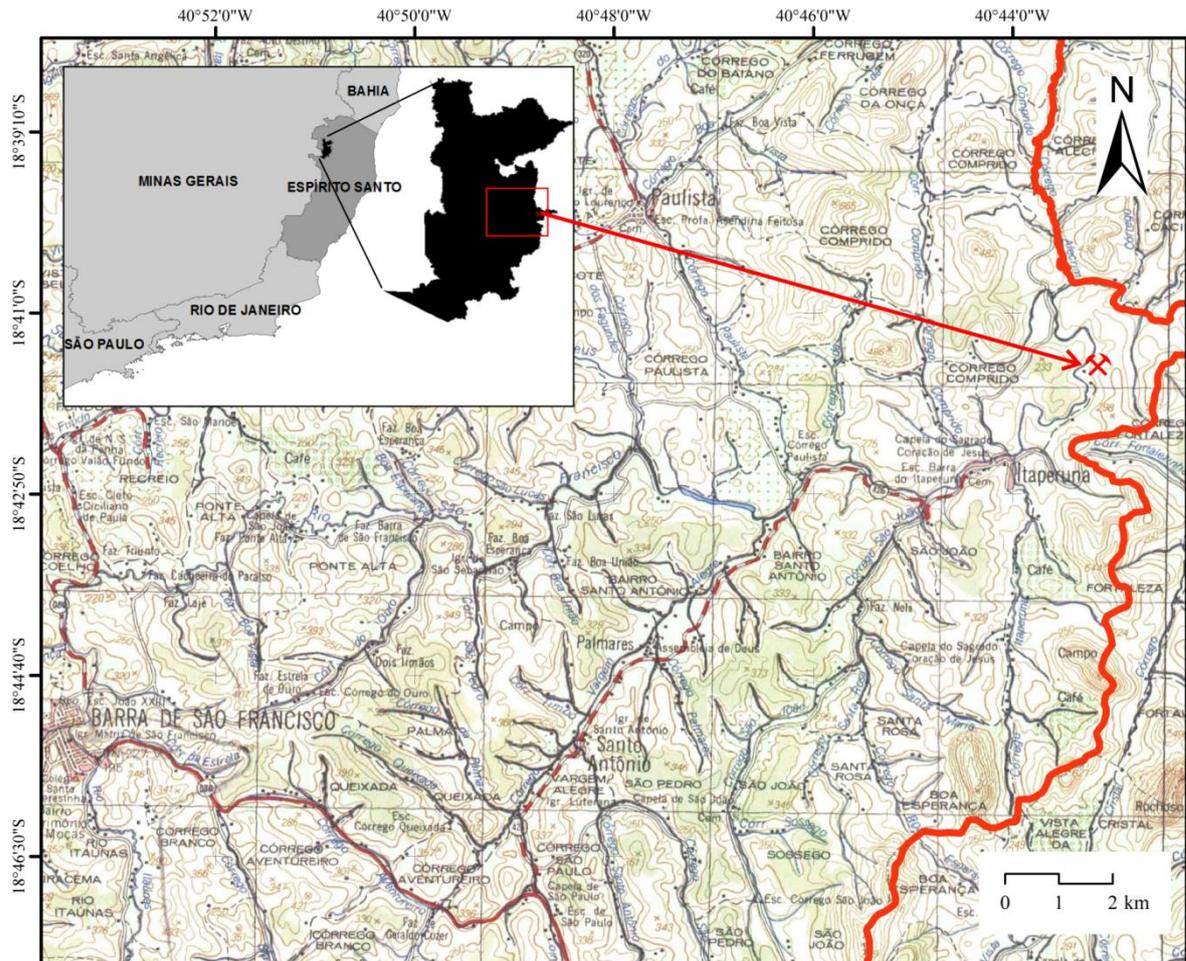
In accelerated aging of dimension stones in SO<sub>2</sub> saturated chamber, the physico-chemical interactions has the purpose of simulate its exposure to acid rain. The presence of SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, added to incident solar radiation (external) allow the photochemical formation of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and the correlation between scanned surfaces of the specimens, before and after the exposure to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, provides the analysis of the alterations evolution. The estimated time spent, in years, for the changes to promote overall aesthetic distortion of the sample surface appearance is done through the arithmetic progression of the Pearson's linear correlation coefficient (  $r$  ) allowing, when equal to 0 (zero), assert the lack of correlation between images of samples subjected to the test and your original images. The results indicate the Butterfly Gold as the most susceptible to superficial aesthetic decharacterization (3,08 years), followed by the Butterfly Green (3,91 years) and Butterfly Beige (16,03 years). We emphasize that the decharacterization not necessarily imply in structural or physical-mechanical impairment. The concentration of the gas in the chamber (25 ppm) was intentionally elevated to accelerate the deterioration process. Remember that the camera simulates weather conditions practically in continuous flow requiring the researcher to the interpretations consider the SO<sub>2</sub> concentration at the atmosphere, the duration of the rainy seasons, the incidence of acid rain and its intensity over a year in different territories. The estimates calculated do not prevent the application of these materials as external or internal coatings as usual cleaning procedures can be seamlessly applied to conservation.

**Keywords:** Accelerated aging, aesthetic decharacterization, correlation of images, Pearson's linear correlation coefficient, arithmetic progression.

### 5.1.4 Introdução

As rochas ornamentais selecionadas para realização do presente estudo denominadas comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green*, são extraídas no distrito de Itaperuna, município de Barra de São Francisco – ES, Brasil (Figura 43).

**Figura 43.** Localização da mina onde foram coletadas as amostras.



**Legenda:** A linha sinuosa em vermelho mostra a divisa entre os municípios de Barra de São Francisco - ES e Nova Venécia – ES. Datum SIRGAS 2000.

Especialistas em rochas ornamentais utilizam imagens, em diversas escalas, como ferramentas para quantificar alterações causadas por fenômenos físicos e/ou químicos decorrentes de intempéries (FIGUEIREDO et al., 2005; VAZQUEZ, 2011; TORQUATO et al., 2008), para auxiliar na visualização dos resultados de suas análises (MOTOKI et al., 1999) e para especificação desses materiais rochosos (AIRES-BARROS et al., 1991a, 1991b, 1991c; MOTOKI et al., 2006a, 2006b; GOKAY e GUNDOGDU, 2008; FIGUEIREDO et al., 2004).

No que tange a alterabilidade, um dos grandes desafios enfrentados é estimar o tempo necessário para que a superfície de uma determinada rocha (polida ou não) seja totalmente descaracterizada, ou seja, para que ela perca a relação que tinha com sua aparência estética original.

Este trabalho busca auxiliar, com o uso de imagens, na previsão das descaracterizações estéticas superficiais dos litotipos comercialmente conhecidos como *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green*, frente ao envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>, com base no coeficiente de correlação linear de Pearson e em progressões aritméticas do mesmo.

No ensaio de envelhecimento acelerado as interações físico-químicas entre temperatura, umidade, presença de SO<sub>2</sub> e as rochas, tem o objetivo de simular sua exposição às chuvas ácidas.

Na câmara a presença de SO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O e a incidência de radiação solar (externa) permitem a formação fotoquímica (SETHI, 1971; McGRAW, 1982) do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) presente nas chuvas ácidas e a correlação entre as digitalizações das superfícies dos corpos de prova, antes e após as exposições, propicia a análise virtual da evolução das alterações causadas.

### 5.1.5 Contexto geológico regional

As rochas estudadas são extraídas em um maciço que aflora sob a forma de um corpo intrusivo alongado com aproximadamente 35 km de eixo maior de direção NE-SW. Este corpo intrusivo insere-se no contexto do Orógeno Araçuaí (Pedrosa-Soares et al., 1992, 2001, 2006, 2007; Martins et al., 2004; Marshak et al., 2006; Alkimin et al., 2007; Noce et al., 2007) que, segundo texto publicado pela CPRM (2007a), guarda marcantes evidências dos estágios pré-colisional (630-585 Ma), sin-colisional (585-560 Ma), tardi-colisional (560-535 Ma) e pós-colisional (530-490 Ma).

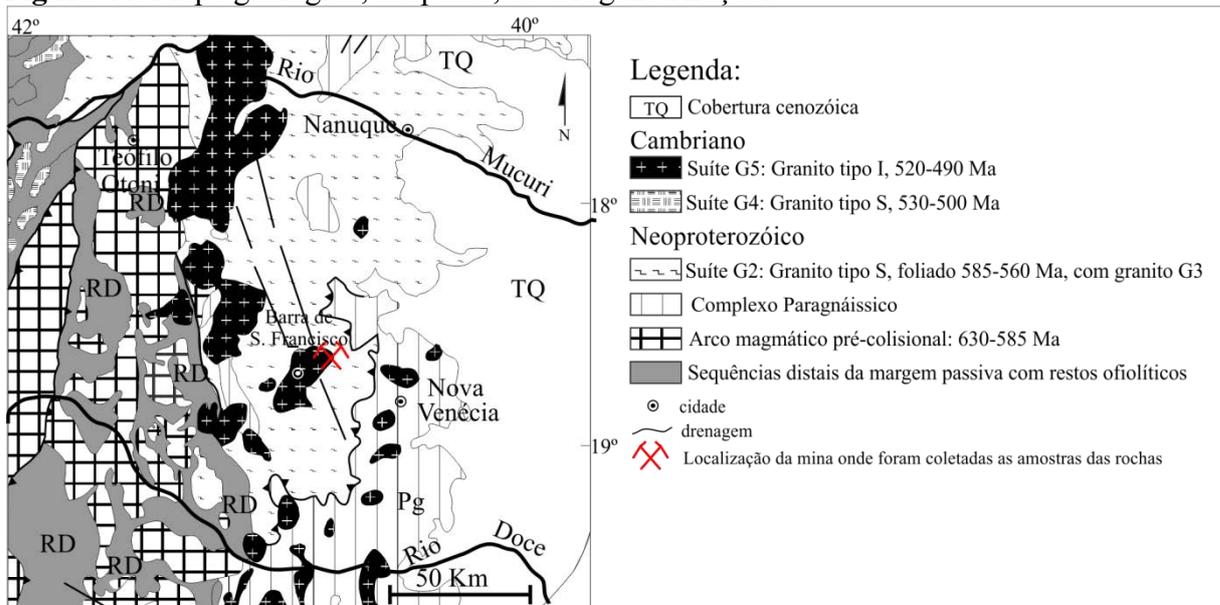
No estágio pré-colisional (630-585 Ma), acrescionário, foi edificado um arco magmático cálcio-alcalino em ambiente de margem continental ativa (Figura 44), constituída por batólitos tonalíticos a granodioríticos, ricos em autólitos dioríticos e máficos, deformados, que registram a foliação regional em fácies anfíbolito a granulito. Denominações locais desta suíte são Galiléia, São Vítor, Mascarenhas e várias outras.

Entre os estágios pré-colisional e sin-colisional ocorreu sedimentação dos protólitos do complexo paragnáissico (Figura 44) da região setentrional do Espírito Santo, que contém

zircões detríticos com idades entre 630 e 600 Ma. A rocha predominante neste complexo é um gnaíse peraluminoso (rico em granada, cordierita e/ou sillimanita) que atingiu metamorfismo da fácies granulito. Na região da Folha de Mantena – MG, as unidades aflorantes do Orógeno correspondem a Supersuítas G5 (Cambriano) e G2 (Neoproterozóico) (PEDROSA-SOARES et al., 2006). Os autores, em 2007, classificam as Supersuítas como Suíte G5 (Cambriano), na qual o corpo intrusivo de onde são extraídas as rochas utilizadas neste estudo está inserido e Suíte G2 (Neoproterozóico), como mostra a figura 44.

Roncato Júnior (2009), entretanto, coloca o Orógeno Araçuaí subdividido, na região da folha geológica de Mantena-MG, entre a Cambriana Suíte Intrusiva Aimorés (Charnockito) e a Neoproterozóica Suíte Carlos Chagas (deformada). Tais subdivisões classificam de forma particular o mesmo conjunto de rochas.

**Figura 44.** Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí.



**Fonte:** Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2007)

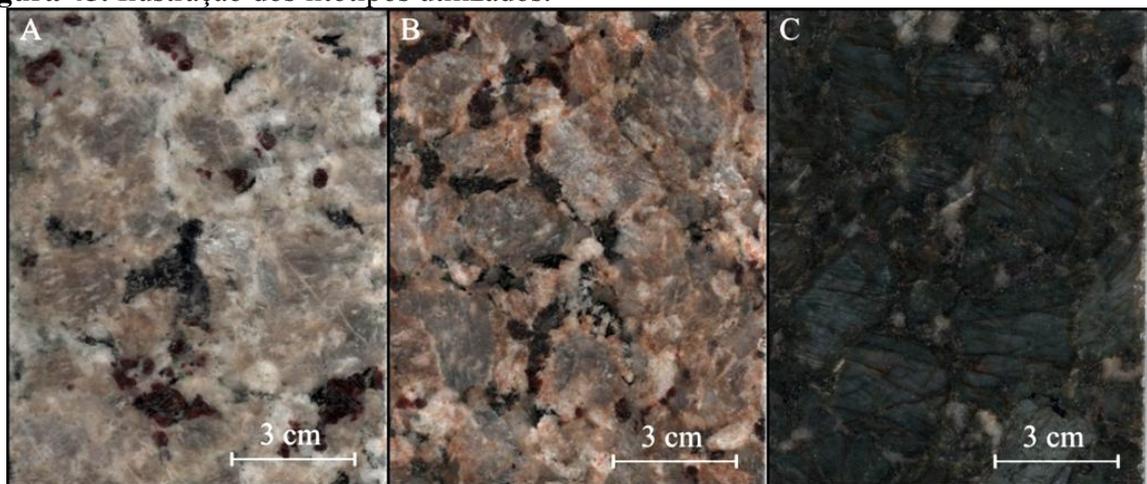
A suíte G5, de maneira geral, é constituída de intrusões graníticas do Tipo I, livres da foliação regional, cuja ocorrência se limita ao núcleo do orógeno. Estas intrusões podem conter fácies charnockíticas e enderbíticas. Na porção sul do orógeno, em decorrência da exposição de nível crustal mais profundo, são comuns os plútons zonados que mostram núcleos (raízes) de composição básica. A composição predominante das intrusões G5 varia de monzogranito a sienogranito, geralmente porfirítico a sub-porfirítico, com frequentes enclaves máficos e eventuais xenólitos de rocha encaixante (ALMEIDA, 2004).

### 5.1.6 Materiais e métodos

As rochas ornamentais submetidas aos testes de envelhecimento acelerado em câmara como atmosfera saturada em dióxido de enxofre, denominadas comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green* são extraídas em uma mesma pedraira.

O *Butterfly Beige* (Figura 45A) corresponde a um quartzo-sienito com hiperstênio, com textura fanerítica inequigranular, hipidiomórfica, de granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0, 2 cm a 4,5 cm, de coloração bege, estrutura isotrópica, composto por microclínio (62%), plagioclásio (22%), quartzo (11%), granada (3%) biotita e hiperstênio (2%). O *Butterfly Gold* (Figura 45B) corresponde a um quartzo-sienito com hiperstênio, rocha com textura fanerítica inequigranular, hipidiomórfica, com granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0, 2 cm a 4,5 cm, de coloração marrom/ dourada (ferruginosa), estrutura isotrópica, composta por microclínio (58%), plagioclásio (20%), quartzo (15%), granada (3%) biotita e hiperstênio (3%). O *Butterfly Green* (Figura 45C), também corresponde um quartzo-sienito com hiperstênio, rocha alotriomórfica, com textura fanerítica inequigranular, com granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0, 2 cm a 4 cm, de coloração verde, estrutura isotrópica, composta por microclínio (58%), plagioclásio (20%), quartzo (13%), granada (6%) biotita e hiperstênio (3%).

**Figura 45.** Ilustração dos litotipos utilizados.



**Legenda:** A) *Butterfly Beige*; B) *Butterfly Gold*; C) *Butterfly Green*.

As dimensões e as quantidades de corpos de prova utilizados para cada amostra (litotipo) estão relacionadas na tabela 10.

**Tabela 10.** Quantidades e dimensões dos corpos de prova utilizados para o ensaio.

Amostras	Quantidades		Ciclos					Forma e dimensões (cm)
	Individual	Total	0	25	50	75	100	
<i>Butterfly Beige</i>	5	15	Os corpos de prova utilizados foram os mesmos para todos os ciclos					Paralelepípedos de 10x15x02
<i>Butterfly Gold</i>	5							
<i>Butterfly Green</i>	5							

A câmara climática utilizada foi uma Fitoclima 300EDTU Aralab, configurada (Tabela 11) para passar por períodos intercalados de 7 horas com temperatura interna de 60°C e 30% de umidade (seguintos 4 e 5) e 6 horas com 25°C e 95 % de umidade (seguinto 6), com concentração de gás (SO<sub>2</sub>) em 25 ppm.

**Tabela 11.** Configuração do teste de envelhecimento acelerado.

Propriedade	Um ciclo* (segmentos)						
	1	2	3	4	5	6	07**
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25	60	60	25	25	25
<b>Umidade (%)</b>	95	95	30	30	95	95	95
<b>Tempo (h)</b>	0	1	1	6	1 h 30min.	6	1 min
<b>Segmento seguinte</b>	2	3	4	5	6	3	7

**Notas:** \*Depois do 6º segmento, o programa, retorna para o 3º ao 6º por 24 vezes antes de ir para o 7º e último segmento; \*\* Este segmento só irá rodar depois de completados todos os outros ciclos (3º ao 6º segmento), ou seja, no 25º ciclo.

Os períodos supracitados equivalem, somados, ao tempo diário médio de insolação a que as rochas são submetidas (das 5:30h às 18:30h e.g.) e o tempo excedente (seguintos 1, 2, 5 e 7) é o que a câmara gasta para ligar e se estabilizar nas configurações de temperatura e umidade.

A câmara foi programada para realizar períodos ininterruptos de 25 ciclos, com avaliações visuais entre as exposições. A relação de todos os procedimentos adotados pode ser visualizada na tabela 12.

A Etapa 1, laboratorial, é a fase de aquisição dos dados (imagens, observações, anotações e interpretações acerca da ausência ou do surgimento de peculiaridades em cada corpo de prova, amostra ou litotipo).

Nela foram utilizadas, além da câmara fitoclima 300EDTU, uma câmera Nikon Coolpix P510, uma lupa binocular óptica Nikon SMZ645 e uma impressora multifuncional para digitalização Epson com resolução máxima de 600 dpi. Ressalta-se que a descaracterização medida é a superficial e que as amostras não passaram por qualquer limpeza entre os intervalos de exposição, sendo que a imagem digitalizada após 100 ciclos representa o acúmulo das exposições (ciclos) anteriores.

**Tabela 12.** Etapas e procedimentos adotados para realização dos trabalhos.

Ciclos	Etapa 1 (Laboratório)	Etapa 2 Pré-processamento (Corel Draw X6)	Etapa 3 Correlação (ImageJ)	Etapa 4 (Cálculos: Excel 2007)
0 (Natural)	Análise macroscópica preliminar; Digitalização ( <i>TIFF</i> , <i>RGB</i> 24bits, 600 dpi); Análise visual (lupa binocular óptica); inserção da câmara.	Sobreposição; Ajuste de rotação; Recorte (9x14cm); Conversão: <i>TIFF/JPEG</i> e <i>RGB</i> 24bits/ Escala de cinza 8bits.	Correlação de imagens: Natural-Natural	Coefficiente de correlação linear de Pearson (=1 correlação perfeita); Progressão aritmética para a total descaracterização e; Tempo em anos.
25	Análise macroscópica; inserção da câmara.	-	-	-
50	Análise macroscópica; Digitalização ( <i>TIFF</i> , <i>RGB</i> 24bits, 600 dpi); Análise visual (lupa binocular óptica); inserção da câmara.	Sobreposição; Ajuste de rotação; Recorte (9x14cm); Conversão: <i>TIFF/JPEG</i> e <i>RGB</i> 24bits/ Escala de cinza 8bits.	Correlação de imagens: Natural-50 ciclos	Coefficiente de correlação linear de Pearson; Progressão aritmética para a total descaracterização e; Tempo em anos.
75	Análise macroscópica; inserção da câmara.	-	-	-
100	Análise macroscópica; Digitalização ( <i>TIFF</i> , <i>RGB</i> 24bits, 600 dpi); Análise visual (lupa binocular óptica).	Sobreposição; Ajuste de rotação; Recorte (9x14cm); Conversão: <i>TIFF/JPEG</i> e <i>RGB</i> 24bits/ Escala de cinza 8bits.	Correlação de imagens: Natural-100 ciclos	Coefficiente de correlação linear de Pearson; Progressão aritmética para a total descaracterização e; Tempo em anos.

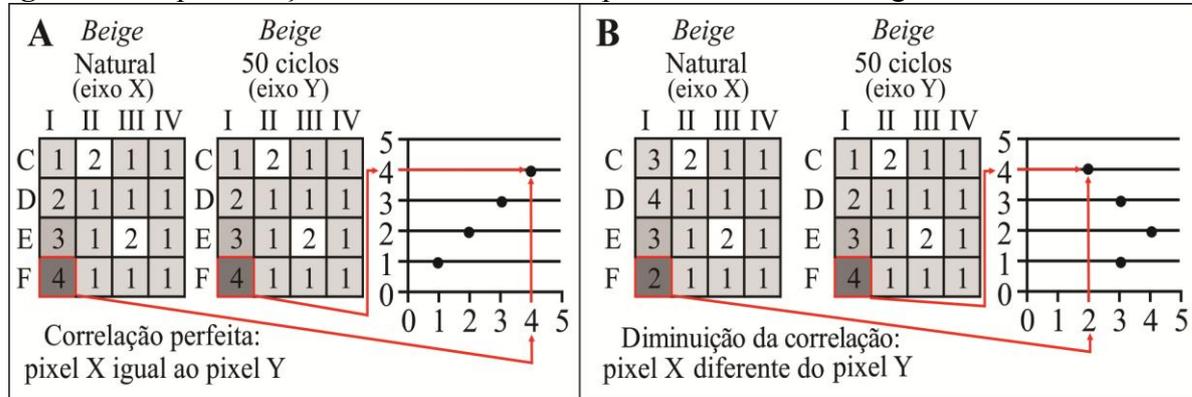
Na Etapa 2, pré-processamento, a sobreposição das imagens foi feita para garantir que qualquer pixel tivesse as mesmas coordenadas (X,Y) tanto na imagem digitalizada ao natural quanto nas digitalizadas após os ciclos necessitando, em alguns casos, do ajuste de rotação para correção de seu posicionamento.

As imagens originais possuem dimensões de 10x15cm adquiridas em formato *TIFF* (*Tagged Image File Format*) no padrão de cor *RGB* e em 24 bits, contudo, foram realizados cortes nas dimensões 9x14cm para evitar ruídos de borda. Foi também realizada a conversão para o formato *JPEG* (*Joint Photographic Experts Group*) e depois para escala de cinza em 8bits possibilitando sua utilização no *ImageJ*.

A Etapa 3, consiste na correlação entre duas imagens e foi feita no *software* livre e de estrutura aberta *ImageJ* (NIH, 2014a), com o auxílio do *plugin Image Correlator* (NIH, 2014b) que compara um pixel em uma imagem ou *raster* com o pixel de mesma coordenada

(Agora, X = Valor de X,Y da imagem ao natural; Y = Valor de X,Y imagem após os ciclos) na imagem a ser correlacionada, como na figura 46.

**Figura 46.** Representação do método utilizado para correlacionar imagens.



**Legenda:** **A)** Exemplo de ausência de descaracterização; **B)** Exemplo de descaracterização; Eixos X e Y da imagem referem-se ao gráfico de correlação entre o valor do pixel na imagem Natural (X) e o valor do pixel na imagem 50 ciclos (Y).

As imagens são então correlacionadas na seguinte ordem: Natural (0 ciclo) e 50 ciclos; Natural (0 ciclo) e 100 ciclos. Sendo que a correlação entre Natural (0 ciclo) e Natural (0 ciclo) corresponderá sempre ao padrão de imutabilidade das imagens (correlação perfeita).

O *ImageJ*, na sequência, fornece uma planilha com os valores X e Y (X= valor do pixel na digitalização ao natural e Y = valor do pixel na digitalização após os ciclos) para cada correlação. Estes valores são utilizados para calcular, no *software* Excel, o Coeficiente de Coorelação Linear de Pearson ( $r$ ), de acordo com a equação 11 (Excel, 2013).

$$r = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad r \in [-1, 1] \quad \text{Equação (11)}$$

Onde:  $x$  = valor do pixel na imagem ao natural;  $\bar{x}$  = Média aritmética para os valores dos pixels na imagem ao natural;  $y$  = valor do pixel na imagem que se quer correlacionar;  $\bar{y}$  Média aritmética para os valores dos pixels na imagem que se quer correlacionar.

O valor de  $r$  é então calculado para cada corpo de prova, ou seja, 5 vezes para cada litotipo e 3 para cada correlação, totalizando 45 cálculos (15 para o *Beige*, 15 para o *Gold* e 15 para o *Green*). Para simplificar o resultado, foram calculadas as médias entre os cinco corpos de prova de cada litotipo e seus respectivos desvios padrões, diminuindo a quantidade de valores de  $r$  para 3 em cada correlação (total de 9 resultados).

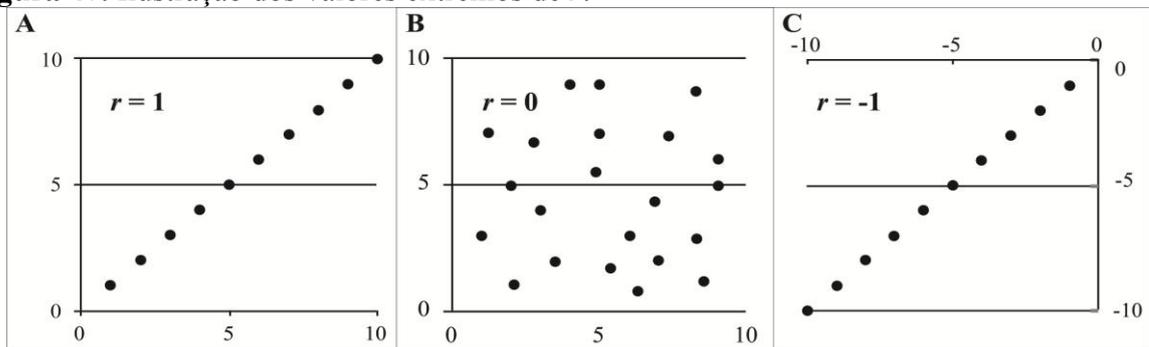
As correlações foram indentificadas de modo a representar a imagem ao natural e a imagem do ciclo que se deseja correlacionar, como:  $r0_0$ , correlação entre a imagem

digitalizada ao natural e ela própria;  $r_{0\_50}$ , correlação entre a imagem ao natural e a imagem após 50 ciclos;  $r_{0\_100}$ , correlação entre a imagem ao natural e a imagem após 100 ciclos. A classificação do valor de  $r$  segue a tabela 13 e a figura 47, adaptadas de Souza (2008), Cohen (1988) e Dancey e Reidy (2006).

**Tabela 13.** Classificação relacionada ao Coeficiente de Correlação de Pearson.

Coeficiente de Correlação Linear de Pearson ( $r$ )	Correlação	Descaracterização da rocha
$r = 1$	Perfeita Positiva	Nula
$0,8 \leq r < 1$	Forte positiva	Fraca
$0,5 \leq r < 0,8$	Moderada positiva	Moderada
$0,1 \leq r < 0,5$	Fraca positiva	Considerável
$0 < r < 0,1$	Ínfima positiva	Forte
<b>0</b>	<b>Nula</b>	<b>Total descaracterização</b>
$-0,1 < r < 0$	Ínfima negativa	Forte
$-0,5 < r \leq -0,1$	Fraca negativa	Considerável
$-0,8 < r \leq -0,5$	Moderada negativa	Moderada
$-1 < r \leq -0,8$	Forte negativa	Fraca
$r = -1$	Perfeita negativa	Nula

**Figura 47.** Ilustração dos valores extremos de  $r$ .



**Legenda:** A) Perfeita positiva/Descaracterização Nula; B) Correlação Nula/Total descaracterização; C) Perfeita negativa/Descaracterização Nula.

Com os valores de  $r$  calculados, o passo seguinte é determinar quando seu valor será igual a zero (0), levando em consideração os valores adquiridos com os cálculos ao longo das correlações realizadas.

Adotando que os valores de  $r$  ao longo das correlações se organizarão em progressão aritmética (P.A.), objetiva-se então encontrar a quantidade de ciclos que serão necessários para que a imagem digitalizada, após as exposições ao teste de envelhecimento acelerado, perca totalmente sua correlação com a imagem digitalizada da mesma ao natural.

Neste momento, com  $r$  igual a zero, a amostra (imagem) estará totalmente descaracterizada, não apresentando qualquer correlação com a original (Natural). Para chegar

ao resultado ( $r = 0$ ) utiliza-se a equação do termo geral de uma Progressão Aritmética (equação 12).

$$a_n = a_1 + (n - 1).k \quad \text{Equação (12)}$$

Onde:  $a_n$  = valor no  $n$ ésimo termo;  $a_1$  = 1º termo da P.A.;  $n$  = número de termos da P.A. e;  $k$  = razão da P.A.

Adotando que os valores das correlações  $r0_0$  terão valor igual a 1, sempre e para quaisquer amostras, utilizaremos os valores de  $r0_50$  e  $r0_100$  como termos iniciais da P.A., sendo  $r0_50$  o 1º termo e  $r0_100$  o 2º termo  $a_n$  será igual a zero (0) pois o que se quer encontrar é o tempo que a amostra levaria para chegar a este valor (total descaracterização), portanto o tempo será igual a quantidade de ciclos ou de termos  $n$ . Invertendo os termos da equação 12 temos que:

$$n = \left( \frac{a_n - a_1}{k} \right) + 1 \quad \text{Equação (13)}$$

Cada ciclo equivale, como dito anteriormente, a um período de 13 horas de insolação. Considerando que só é possível que haja um ciclo desses ao longo de 1 dia (24 horas), dá-se que um ciclo dentro da câmara equivale a um dia fora dela (ao ar livre). Logo, a cada 50 ciclos a câmara simula 50 dias de exposição ao ar livre em condições hipotéticas.

Para começar a calcular o tempo aproximado em anos  $t_y$ , é necessário multiplicar o número de termos da P.A. ( $n$ ) pela quantidade de ciclos que cada termo representa (50 ciclos = 50 dias) e dividir por 365 dias (1 ano) como pode ser visualizado na equação (14), onde  $t$  corresponde ao tempo em anos com concentração do gás em 25 ppm.

$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} \quad \text{Equação (14)}$$

Em seguida, considerando uma região com uma estação chuvosa bem definida (2 meses no verão, *e. g.*), com o uso da equação 15 saberemos quantos anos a amostra levará para chegar a total descaracterização ( $t_y$ ) com a concentração do gás em 25 ppm.

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{2 \text{ meses}} \quad \text{Equação (15)}$$

### 5.1.7 Resultados

Após a realização de todos os cálculos do valor de  $r$  com o uso da equação 11, no Excel, demonstram-se (tabela 14) os resultados para as correlações  $r_{0\_50}$  e  $r_{0\_100}$  ciclos.

**Tabela 14.** Resultados de  $r$  para as imagens das amostras testadas.

Litotipo	Coeficientes de correlação linear de Pearson ( $r$ )			
	$r_{0\_50}$		$r_{0\_100}$	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
<i>Butterfly Beige</i>	0,56	0,05	0,53	0,02
<i>Butterfly Gold</i>	0,69	0,07	0,44	0,08
<i>Butterfly Green</i>	0,37	0,06	0,27	0,06

Ao aplicar as equações 13, 14 e 15 para as amostras temos:

**- Para o *Butterfly Beige*:**

Aplicando a equação 13:

- 1º Termo ( $a_1$ ) =  $r_{0\_50} = 0,56$
- 2º Termo ( $a_2$ ) =  $r_{0\_100} = 0,53$
- Razão ( $k$ ) = (2º termo – 1º termo) = ( $r_{0\_100} - r_{0\_50}$ ) =  $0,53 - 0,56 = - 0,03$
- Valor do enésimo termo ( $a_n$ ) = 0 (total descaracterização)
- Número de termos da P.A. ( $n$ ) =  $\left(\frac{a_n - a_1}{k}\right) + 1 = \left(\frac{0 - 0,56}{-0,03}\right) + 1 = 19,50$

Como só existem termos de números inteiros em uma P. A. adota-se o termo que é consecutivo ao valor do termo de  $n$  calculado, nesse caso o 20º.

Logo, a P.A. terá a configuração presente na tabela 15.

**Tabela 15.** Progressão aritmética para o *Butterfly Beige*.

Termos	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º	9º	10º	...
Ciclos (dias)	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	...
Valor de $r$	0,56	0,53	0,50	0,47	0,44	0,41	0,38	0,35	0,32	0,29	...
...	11º	12º	13º	14º	15º	16º	17º	18º	19º	20º	
...	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	
...	0,26	0,23	0,20	0,17	0,14	0,11	0,08	0,05	0,02	-0,01	

Como o valor de  $r$  igual à zero (0) está entre os termos 19º e 20º, fazemos então os cálculos do tempo aproximado, em anos, usando o 20º termo na equação 14.

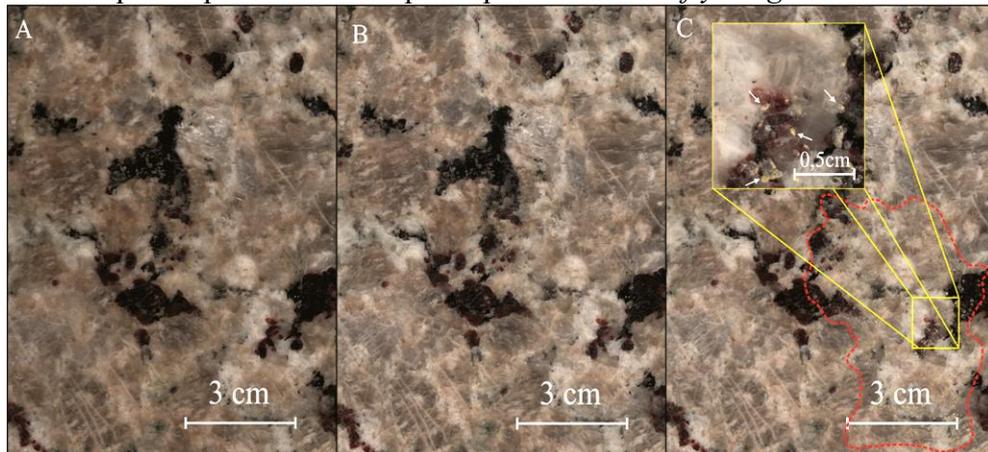
$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} = \frac{20 \times 50}{365} = \frac{1000}{365} = 2,67 \text{ anos}$$

Ao aplicar a equação 15, convertemos o tempo  $t$  (com concentração do gás em 25 ppm) considerando a estação chuvosa, calculando o valor de  $t_y$ .

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{3 \text{ meses}} = \frac{2,67 \times 12}{2} = 16,03 \text{ anos.}$$

O tempo que será gasto pela amostra para que fique totalmente descaracterizada ( $r = 0$ ) é de 16,03 anos mostrando uma descaracterização moderada (figura 48) com  $r0\_50 = 0,56$  e  $r0\_100 = 0,53$  ficando dentro do intervalo  $0,5 \leq r < 0,8$  no tempo que a amostra ficou dentro da câmara (100 ciclos).

**Figura 48.** Exemplo de parte de um corpo de prova do *Butterfly Beige* utilizado no ensaio.



**Legenda:** **A)** Ao Natural (0 ciclo); **B)** Após 50 ciclos; **C)** Após 100 ciclos. As setas brancas no destaque em amarelo indicam o material cristalizado, provavelmente sulfatos e/ou argilominerais. Área atacada delimitada em vermelho.

#### - Para o *Butterfly Gold*:

Aplicando a equação 13:

- 1º Termo ( $a_1$ ) =  $r0\_50 = 0,69$
- 2º Termo ( $a_2$ ) =  $r0\_100 = 0,44$
- Razão ( $k$ ) = (2º termo – 1º termo) = ( $r0\_100 - r0\_50$ ) =  $0,44 - 0,69 = - 0,25$
- Valor do enésimo termo ( $a_n$ ) =  $0$
- Número de termos da P.A. ( $n$ ) =  $\left(\frac{a_n - a_1}{k}\right) + 1 = \left(\frac{0 - 0,69}{-0,25}\right) + 1 = 3,74$

Como só existem termos de números inteiros em uma P.A. adota-se o termo consecutivo ao do valor de  $n$  calculado, nesse caso o 4°. Logo, a P.A. terá a configuração presente na tabela 16.

**Tabela 16.** Progressão aritmética para o *Butterfly Gold*.

Termos	1°	2°	3°	4°
Ciclos (dias)	50	100	150	200
Valor de $r$	0,69	0,44	0,19	<b>-0,06</b>

Como o valor de  $r$  igual à zero (0) está entre os termos 3° e 4° façamos então os cálculos do tempo aproximado, em anos, a partir do 4° termo usando a equação 14.

$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} = \frac{4 \times 50}{365} = \frac{200}{365} = 0,51 \text{ ano.}$$

Ao aplicar a equação 15, convertemos o tempo  $t$  (com concentração do gás em 25 ppm) considerando a estação chuvosa, calculando o valor de  $t_y$ .

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{3 \text{ meses}} = \frac{0,51 \times 12}{2} = 3,91 \text{ anos.}$$

O tempo gasto pela amostra para ficar totalmente descaracterizada ( $r = 0$ ) será de 3,91 anos e já puderam ser visualizados no ensaio, os primeiros efeitos da descaracterização nos corpos de prova (Figura 49).

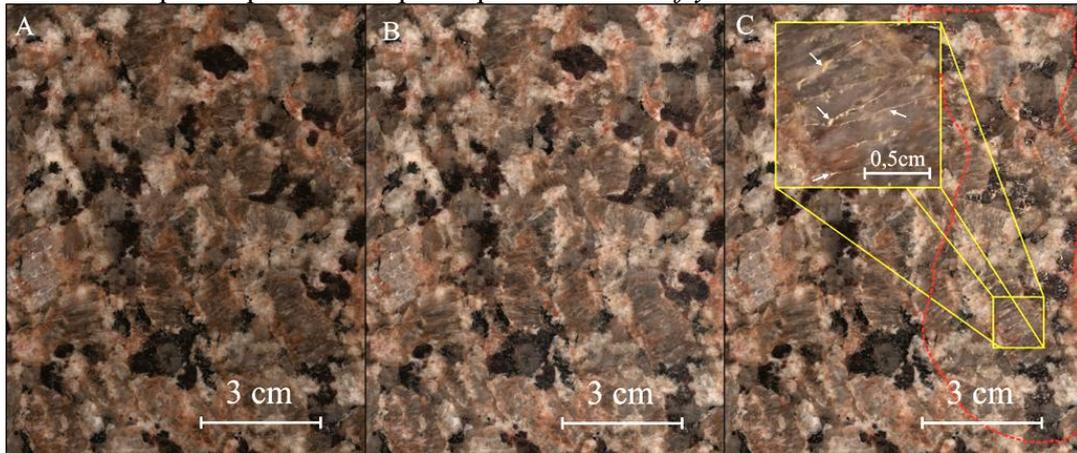
Para o *Butterfly Gold*, a classificação quanto a descaracterização para 100 ciclos já apresenta valores ( $r_{0\_50} = 0,69$ ;  $r_{0\_100} = 0,44$ ) que vão da classificação moderada ( $0,5 \leq r < 0,8$ ) a considerável ( $0,1 \leq r < 0,5$ ) mostrando, a partir destes valores, sua maior propensão a descaracterização estética superficial em relação ao *Butterfly Beige* e ao *Butterfly Green*.

**- Para o *Butterfly Green*:**

Aplicando a equação 13:

- 1° Termo ( $a_1$ ) =  $r_{0\_50} = 0,37$
- 2° Termo ( $a_2$ ) =  $r_{0\_100} = 0,27$
- Razão ( $k$ ) = (2° termo – 1° termo) = ( $r_{0\_100} - r_{0\_50}$ ) =  $0,27 - 0,37 = - 0,10$
- Valor do enésimo termo ( $a_n$ ) = 0
- Número de termos da P.A. ( $n$ ) =  $\frac{a_n - a_1}{k} + 1 = \frac{0 - 0,37}{-0,10} + 1 = 4,76$

**Figura 49.** Exemplo de parte de corpo de prova do *Butterfly Gold* utilizado no ensaio.



**Legenda:** **A)** Ao Natural (0 ciclo); **B)** Após 50 ciclos; **C)** Após 100 ciclos: observa-se materiais, provavelmente sulfatos (destaque em amarelo) e/ou argilominerais cristalizados nos planos de clivagem de alguns cristais de microclínio e sobre biotitas, plagioclásios e granadas (área delimitada de vermelho).

Logo, a P.A. terá a configuração presente na tabela 17.

**Tabela 17.** Progressão aritmética para o *Butterfly Green*.

Termos	1°	2°	3°	4°	5°
Ciclos (dias)	50	100	150	200	250
Valor de $r$	0,37	0,27	0,17	0,07	-0,02

Como o valor de  $r$  igual à zero (0) está entre o termo 4° e o 5°, fazemos então os cálculos do tempo aproximado, em anos, a partir do 5° termo usando a equação 14.

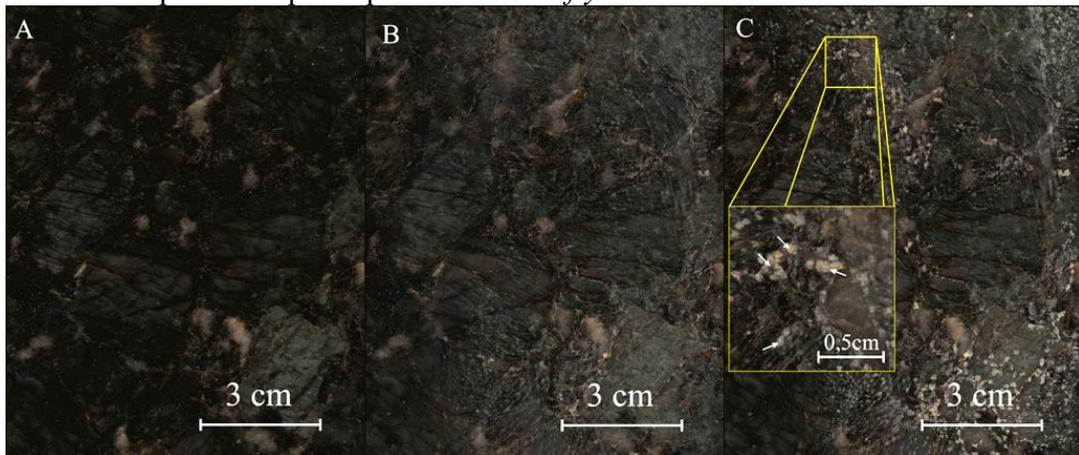
$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} = \frac{5 \times 50}{365} = \frac{250}{365} = 0,65 \text{ anos.}$$

Ao aplicar a equação 15, convertemos o tempo  $t$  (com concentração do gás em 25 ppm) considerando a estação chuvosa, calculando o valor de  $t_y$ .

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{3 \text{ meses}} = \frac{0,65 \times 12}{2} = 3,91 \text{ anos.}$$

O tempo, em anos, gasto pela amostra para ficar totalmente descaracterizada ( $r = 0$ ) será de 3,91 e já é possível verificar os efeitos (Figura 50B e 50C) da descaracterização nos primeiros ciclos, apresentam-se descaracterizadas.

**Figura 50.** Exemplo de corpo de prova do *Butterfly Green* utilizado no ensaio.



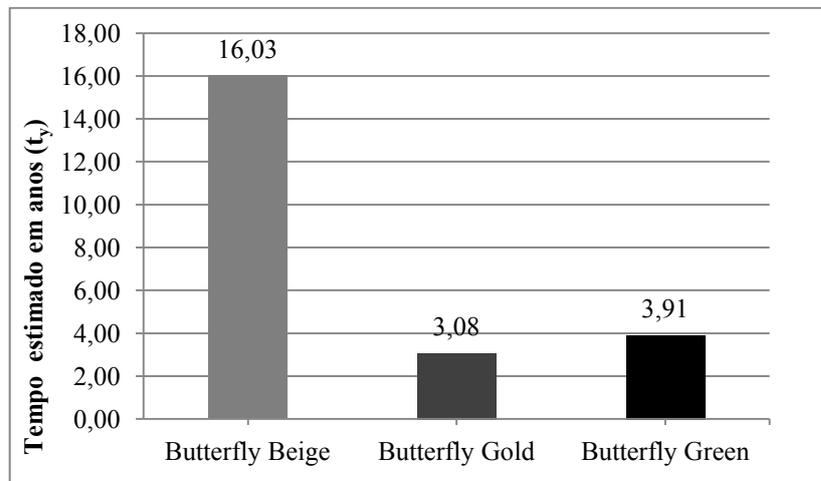
**Legenda:** **A)** Ao Natural (0 ciclo); **B)** Após 50 ciclos; **C)** Após 100 ciclos. Observa-se em B e C, material cristalizado, provavelmente sulfatos (destaque em amarelo) e/ou argilominerais, sobre praticamente toda a superfície da amostra. Tais feições foram identificadas já na análise macroscópica dos 25 ciclos.

De forma sumária, na tabela 18 e na figura 51, estão representados os tempos que seriam teoricamente gastos pelas amostras das rochas ornamentais *Butterfly Beige*, *Butterfly Green* e *Butterfly Gold*, para a total descaracterização estética superficial.

**Tabela 18.** Tempo aproximado necessário para a total descaracterização superficial.

Amostra	Tempo aproximado em anos ( $t_y$ )
<i>Butterfly Beige</i>	16,03
<i>Butterfly Gold</i>	3,08
<i>Butterfly Green</i>	3,91

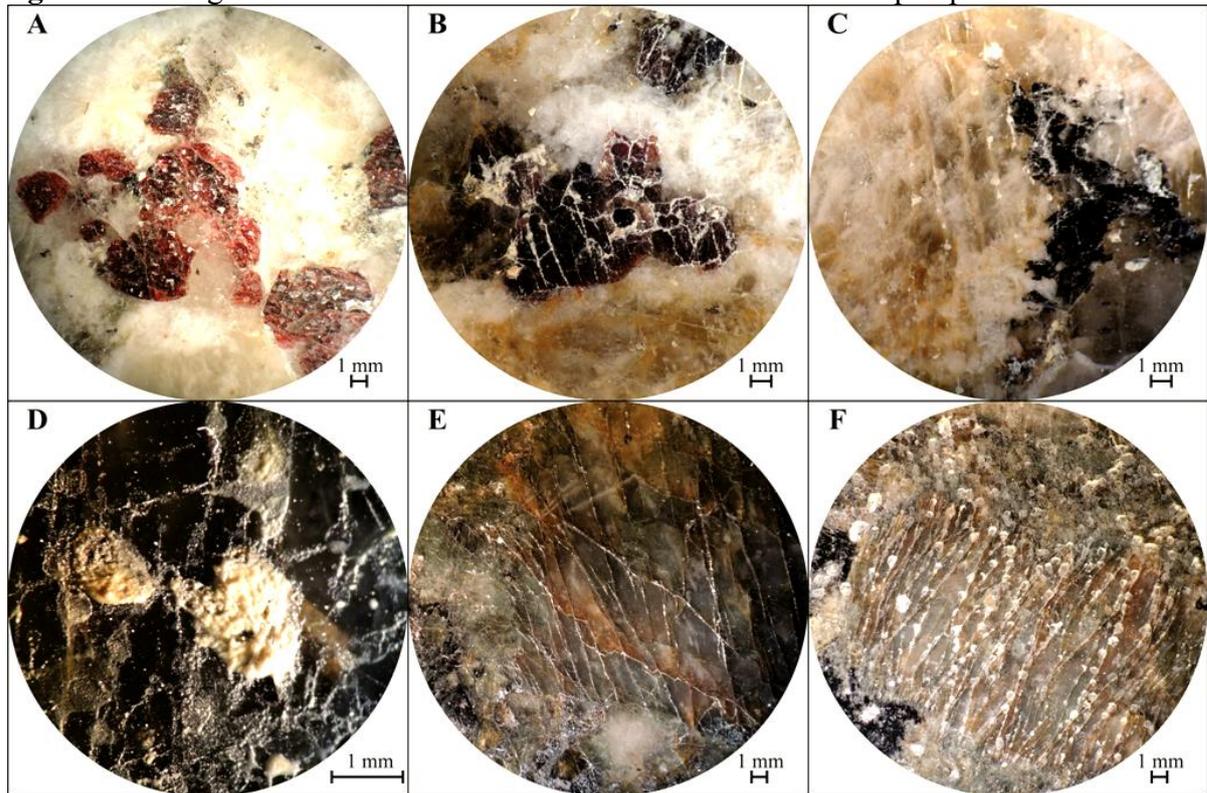
**Figura 51.** Tempo aproximado necessário à total descaracterização estética superficial.



A figura 52A mostra o ataque químico sofrido pelo *Butterfly Beige*, sobretudo imposto às granadas. A amostra *Butterfly Gold*, no entanto, mostra o ataque além de sobre a granada

(figura 52B), também sobre a biotita (figura 52C). Quanto ao *Butterfly Green*, as interações mineral/ácido sulfúrico são mais intensas, com maiores quantidades e dimensões dos materiais cristalizados (figura 52D) sobretudo nos planos de clivagem dos cristais de microclínio (figuras 52E, F).

**Figura 52.** Fotografias tiradas com o auxílio de uma câmera e uma lupa óptica binocular.



**Legenda:** A) *Butterfly Beige*; B e C) *Butterfly Gold* e; D, E e F) *Butterfly Green*.

A análise sob a lupa óptica binocular mostrou que, não só houve a cristalização de sais sobre a amostra como também ocorreu a interação (reação) entre os minerais constituintes e, principalmente, o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) formando cristais em planos de clivagem, em fraturas de diversos minerais e sobre sua superfície descaracterizada.

Os desvios padrão referentes às médias de  $r$  para os corpos de prova dos tipos litológicos (Tabela 15) mostram que não há uma grande dispersão desses valores, com todos os valores de desvio padrão abaixo de 0,1 como, por exemplo, nas correlações  $r0\_50$  (*Beige* 0,05; *Gold* 0,07; *Green* 0,06) indicando que os corpos de prova se comportam de maneira praticamente uniforme dentro de cada intervalo de ciclos e dentro de cada amostra analisada, sendo que para as correlações  $r0\_100$  os desvios padrão são ainda menores (*Beige* 0,02; *Gold* 0,08; *Green* 0,06).

### 5.1.8 Conclusões

O método de previsão da descaracterização superficial pode ser uma ferramenta útil para se ter uma noção do comportamento das superfícies frente às solicitações impostas pelas intempéries. Sabe-se que na natureza as interações químicas e físicas geralmente não ocorre de forma linear como proposto pelo método de previsão devendo, por tanto, tomar uma série de cuidados ao utilizar a ferramenta que, por tratar separadamente os efeitos causados pela exposição à atmosfera saturada em SO<sub>2</sub>, não leva em consideração os outros gases presentes na atmosfera e que deterioram de forma significativa as rochas como, por exemplo, o gás carbônico que por sua vez forma o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

A tonalidade das amostras influencia na avaliação visual do que é material neo-cristalizado e o que é rocha de fato, já que a alteração ou o material cristalizado na superfície possui coloração clara, como a do *Butterfly Beige* por exemplo. Contudo, esse problema não existe na correlação entre as imagens pois ela é sempre feita entre a imagem do corpo de prova exposto ao teste e a sua imagem original pelo *software*.

A alteração entre os minerais ocorre de forma sequencial atingindo granadas, biotitas, hiperstênios, microclínios e plagioclásios respectivamente. A ação do ácido sulfúrico, ocorre sobretudo em descontinuidades estruturais e planos de fraqueza como, por exemplo, as clivagens dos cristais de microclínio.

Classificando em ordem crescente o tempo necessário a descaracterização a amostra *Butterfly Gold* é a rocha mais susceptível (3,08 anos), seguida do *Butterfly Green* (3,91 anos) e do *Butterfly Beige* (16,03 anos). Lembrando que a descaracterização é superficial, o fato de a imagem se descaracterizar não implica necessariamente em alteração ou comprometimento estrutural ou físico-mecânico da rocha. Uma vez que as amostras não passaram por qualquer limpeza entre os ciclos, não foi possível analisar o efeito do ataque químico sob a camada cristalizada na superfície das amostras. Sugere-se então que na realização deste teste sejam adotados, sistematicamente nos intervalos entre os ciclos, os procedimentos de:

- secagem e posterior digitalização da superfície da amostra assim que ela sair da câmara;
- raspagem (se houver) do material cristalizado e/ou acumulado, sua pesagem, identificação e análise química. O objetivo é a identificar a ocorrência da alteração, sua intensidade e a seguir determinar o tipo de composto formado a partir das reações químicas decorrentes do ensaio;

- na sequência, sugere-se a lavagem da superfície com água destilada para remoção do material remanescente da raspagem, a secagem e, em seguida, a digitlização da superfície atacada (limpa).

A concentração do gás na câmara (25 ppm) foi superelevada propositalmente para acelerar o processo de deterioração. É importante lembrar que a câmara simula as condições climáticas em fluxo praticamente contínuo necessitando o pesquisador, para as interpretações, considerar a concentração de SO<sub>2</sub> na atmosfera, a duração das estações chuvosas, a incidência de chuvas ácidas e suas intensidades ao longo de um ano nos diferentes territórios. As previsões aqui realizadas não são impeditivos para aplicação destes materiais em ambientes externos nem tampouco internos pois procedimentos usuais de limpeza podem ser perfeitamente aplicados para conservação dos mesmos.

### **5.1.9 Agradecimentos**

À Guidoni Mineração Ltda pelo auxílio e cessão das amostras, à CAPES processo: 3030/13-0, ao CNPq Processo: 141706/2012-0 pelas bolsas oferecidas e ao Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal pela infraestrutura e pessoal disponibilizados à pesquisa.

## CAPÍTULO 6

### **6.1 ARTIGO 4 - ANÁLISES DE COR E IMAGEM DAS ROCHAS ORNAMENTAIS EXPOSTAS A ALTAS TEMPERATURAS *BUTTERFLY BEIGE*, *BUTTERFLY GOLD* E *BUTTERFLY GREEN*.**

#### **6.1.1 Autores**

**Thiago Motta Bolonini<sup>1</sup>, Antônio Misson Godoy<sup>1</sup>.** <sup>1</sup> UNESP - Universidade Estadual Paulista, Julio de Mesquita Filho. Av 24A, CEP 13506-900, Rio Claro-SP.

#### **6.1.2 Resumo**

As rochas ornamentais utilizadas neste trabalho são extraídas no distrito de Itaperuna, Município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo, Brasil. Todas as três rochas utilizadas correspondem a quartzo-sienitos com hiperstênio. Neste trabalho o objetivo foi analisar os efeitos causados pela exposição de rochas ornamentais a temperaturas elevadas em suas aparências estéticas. Ao analisar rochas com hiperstênio aplicadas em fachadas observou-se que, após algum tempo, as mesmas apresentavam-se amareladas. Atribui-se estas modificações de cor às oxidações facilitadas por variações de temperatura e, para tentar quantificar seus efeitos, foram realizadas análises baseadas na técnica da análise de imagens, de dados colorimétricos com o uso do padrão de cor RGB e de algumas características

petrográficas. A intensidade de cor RGB mostrou que as variedades *Beige* e *Gold* passaram por um processo de escurecimento, enquanto que a variedade *Green* ficou mais clara. Aos 200°C a ordem de descaracterização superficial foi, do mais para o menos descaracterizado, *Butterfly Beige* ( $r = 0,7$ ), *Butterfly Gold* ( $r = 0,6$ ) e *Butterfly Green* ( $r = 0,5$ ). A variedade que apresentou a maior descaracterização aos 400°C foi o *Butterfly Gold* ( $r = 0,6$ ), seguido do *Butterfly Beige* e *Green* (ambos com  $r=0,5$ ). Aos 600 °C todas as rochas ficaram com coeficientes de correlação iguais a 0,5 (descaracterização moderada). Os valores encontrados para os coeficientes de correlação ( $r$ ) entre as imagens das rochas ornamentais estudadas, já nos primeiros 200°C, mostram que as mesmas foram bastante afetadas pela temperatura sendo classificadas com descaracterização moderada. As alterações estéticas causadas estão associadas à ciclagem térmica (contração e dilatação cíclicas) que, somada à umidade a qual os corpos de prova foram expostos durante o período de arrefecimento de 30 min., acelera o processo de oxidação do Fe. Além disso, a variação da temperatura leva a rocha a uma sucessão de ciclos de dilatação e contração que, por consequência, implica a geração de microfissuras, alargamento dos planos de clivagem dos minerais, bem como ofusca os contatos entre eles facilitando a percolação de fluidos (água) aumentando o grau de oxidação do Fe ao mesmo tempo em que facilita, por histerese, a disseminação do hidróxido de Fe. Os dados mostram que alguns cuidados devem ser tomados ao aplicar estas rochas na construção civil. Sugere-se, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, que as rochas estudadas (principalmente a variedade *Green*) sejam utilizadas em revestimentos de ambientes internos e que fontes de calor (o sol, no caso da utilização em revestimentos externos) podem acelerar o processo de modificação das cores destes materiais em função da presença de minerais ferro-magnesianos e, principalmente, do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  passíveis de oxidação.

**Palavras-chave:** Rochas ornamentais, fadiga térmica, descaracterização estética, correlação de imagens, padrão de cor RGB.

### 6.1.3 Abstract

The dimension stones used in this work are extracted in Itaperuna district, municipality of Barra de São Francisco, Espírito Santo State, Brazil. All three rocks used correspond to quartz-syenite with hypersthene. In this work the purpose is to analyze the effects caused by exposure to high temperatures in the aesthetic appearance of these dimensional rock types. Observing igneous hypersthene bearing rocks applied on facades, it

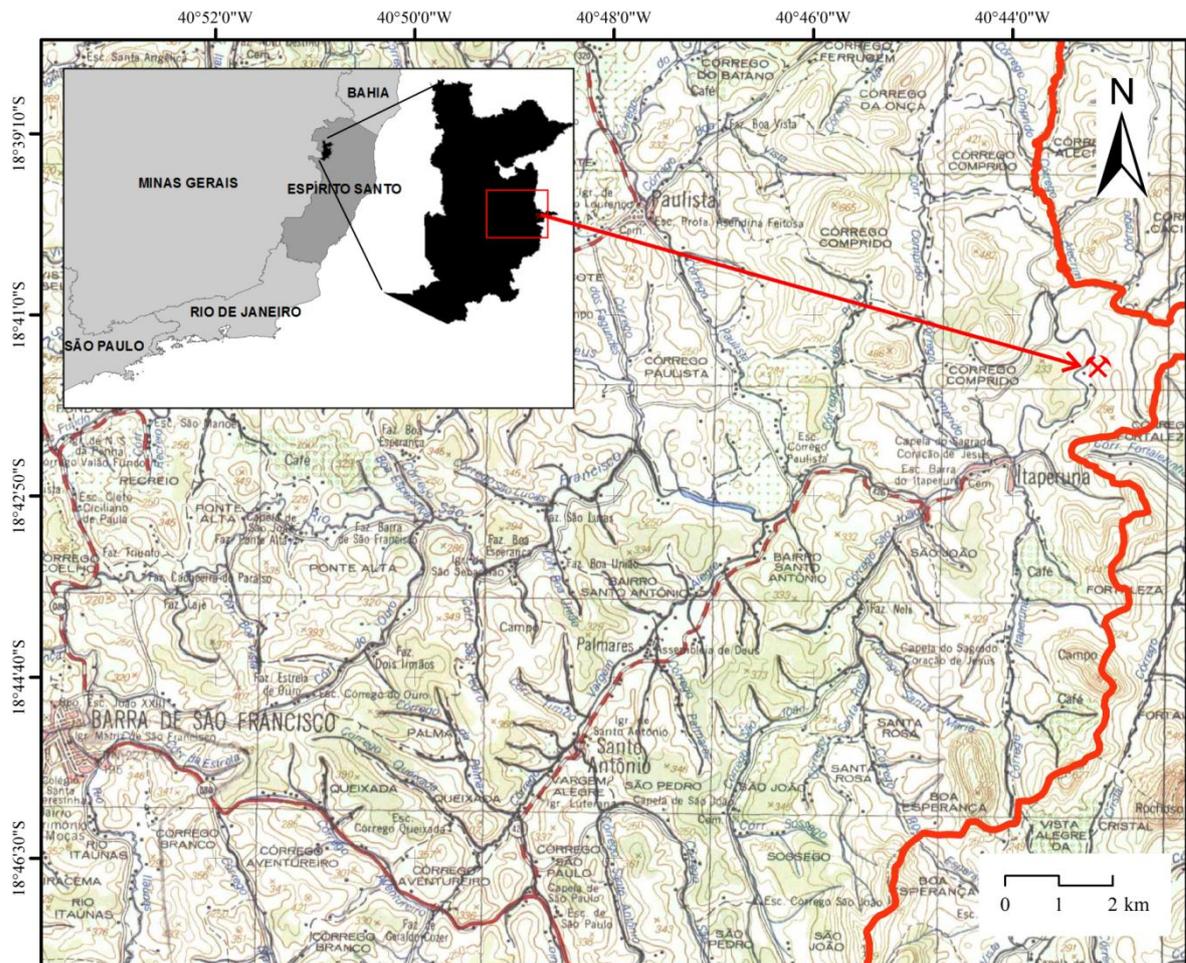
was observed that after some time had become yellow. Attached itself these changes in color to the oxidations facilitated by temperature fluctuations and, to try to quantify their effects, analyzes were performed based on image analysis technique, the color data with the RGB color pattern and using some petrographic characteristics. The RGB color intensity showed that Beige and Gold varieties passed through a darkening process, while the variety Green became clearer. At 200 °C the order of surface distortion was, from most to least mischaracterized, Butterfly Beige ( $r = 0.7$ ), Butterfly Gold ( $r = 0.6$ ) and Butterfly Green ( $r = 0.5$ ). The variety with the highest mischaracterization to 400 °C was the Butterfly Gold ( $r = 0.6$ ), followed by Butterfly Beige and Green (both with  $r = 0.5$ ). At 600 °C all the rocks were with correlation coefficients equal to 0.5 (moderate mischaracterization). The values found for the correlation coefficients ( $r$ ) between the images of studied dimension stones, already in the first 200 °C, show that they were very affected by temperature being classified with moderate mischaracterization. Those caused aesthetic changes are associated with thermal cycling (cyclic contraction and dilation) which, added to moisture which the samples were exposed during the cooling period of 30 min., accelerates Fe oxidation process. In addition, temperature variation leads to rock to a succession of expansion and contraction cycles therefore entails the generation of microcracks, extension of mineral cleavage planes, and obscures the contact between them, facilitating the percolation fluids (water) increasing the degree of oxidation of Fe while facilitating, hysteresis, the spread of Fe hydroxide. The data show that some care must be taken when applying these rocks in construction. It is suggested from the results obtained in this study, the studied rocks (especially the variety Green) are used in indoor coatings and heat sources (the sun, in the case of use in external cladding) can speed up the process modification of the colors of these materials due to the presence of iron-magnesium minerals and especially Fe (OH)<sub>2</sub> amenable to oxidation.

**Key words:** Dimensional stones, thermal fatigue, aesthetic disfiguration, correlation of images, RGB color standard.

#### 6.1.4 Introdução

As rochas ornamentais utilizados neste trabalho são extraídas no distrito de Itaperuna, Município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo, Brasil (Figura 53). O objetivo deste trabalho é analisar os efeitos causados pela exposição de rochas ornamentais às temperaturas elevadas e variadas na aparência estética da rocha.

**Figura 53.** Localização da mina onde foram coletadas as amostras.



**Legenda:** A linha sinuosa em vermelho mostra a divisa entre os municípios de Barra de São Francisco - ES e Nova Venécia – ES. *Datum* SIRGAS 2000.

Ao observar rochas ígneas com hiperstênio já assentadas pode-se verificar que em algumas situações estas, após algum tempo, apresentam-se desbotadas e amareladas devido à oxidação do Fe. Julga-se que o agente acelerador destas modificações de cor esteja relacionado ao aumento da temperatura e a presença de umidade, quando da rocha exposta à insolação e, para tentar avaliar a influência deste na manutenção das características estéticas por parte da rocha, foram realizados estudos baseados na análise de imagens, de dados colorimétricos com o uso do padrão de cor RGB, de correlações entre imagens e de algumas características petrográficas em rochas expostas à altas temperaturas.

Ao longo dos anos, vários autores estudaram a expansão térmica de rochas e seus efeitos relacionados aos aspectos estruturais das mesmas. Richter e Simmons (1974), por exemplo, estudaram rochas expostas a variações de temperatura entre 25°C e 550°C em um dilatômetro e constataram que, na maioria delas, a expansão térmica se dá em função da porosidade provocada por rupturas, da taxa de aquecimento e da temperatura máxima

anterior, bem como da composição mineralógica e da orientação cristalina preferencial. As rupturas por sua vez podem ser geradas, não pelo aquecimento, mas sim pela taxa de arrefecimento à qual uma determinada amostra é submetida.

Torok e Hajpal (2005), ao estudar arenitos constataram que, no caso de um incêndio em um edifício revestido com as rochas analisadas, o comprometimento da estrutura de rochas pode partir de rupturas termais geradas, não a partir do incêndio, mas sim pelo resfriamento rápido causado pela utilização, por exemplo, de água no combate ao fogo.

A deterioração causada pela temperatura compreende processos relacionados com o aquecimento por radiação dos materiais: a chamada “meteorização por insolação” e a deterioração produzida pelo fogo. Estes processos correspondem a dois modelos de meteorização termicamente induzida: a fadiga térmica e o choque térmico (WINKLER, 1975; YATSU, 1998; WINKLER, 1997 apud HERAS, 2005).

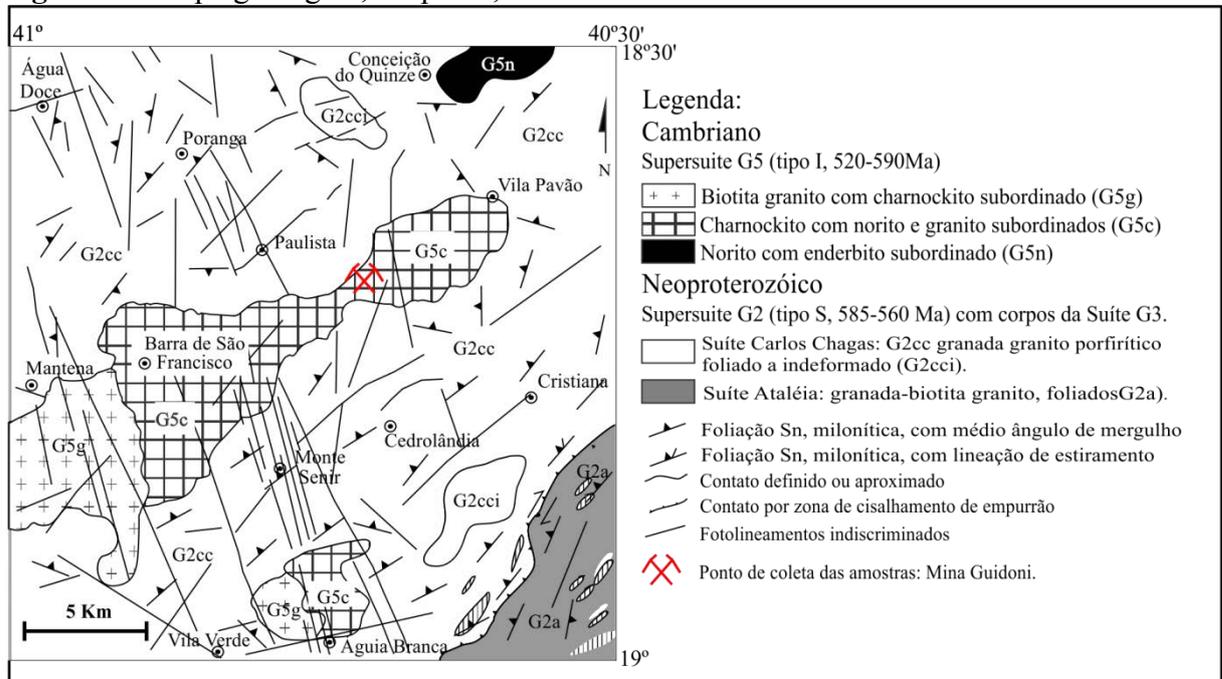
Aires-Barros et al.(1975) realizaram testes de fadiga térmica em rochas ígneas por insolação induzida à luz do trabalho publicado por Griggs (1936), que estudou variações de 110°C, simulando um período de 244 anos de insolação em rochas com diferentes texturas e que, com base em observações petrográficas e utilizando técnicas de fotografia, chegou a conclusão de que não houve mudanças percebidas nas superfícies das rochas frente às solicitações térmicas que sofreram. Estes mesmos testes foram realizados posteriormente por Aires-Barros (1977) em rochas que não eram de origem ígnea. A análise de imagem é utilizada para avaliar rochas ornamentais por diversos autores (FIGUEIREDO et al., 2005; VAZQUEZ, 2011; TORQUATO et al., 2008) e vem se mostrando uma importante ferramenta para quantificação de alterações superficiais causadas por fenômenos físicos e/ou químicos em placas pétreas para uso da construção civil. Diante disso faz-se uso desta ferramenta na avaliação dos efeitos causados pelas altas temperaturas nas rochas conhecidas comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green*.

### **6.1.5 Contexto geológico regional**

As rochas estudadas são extraídas em um maciço que aflora sob a forma de um corpo intrusivo alongado com aproximadamente 35 km de eixo maior de direção NE-SW (Figura 54). Este corpo intrusivo insere-se no contexto do Orógeno Araucaí (Pedrosa-Soares et al., 1992, 2001, 2005, 2006, 2007; Martins et al., 2004; Marshak et al., 2006; Alkimin et al., 2007; Noce et al., 2007; CPRM, 2007a) que, segundo texto publicado pela CPRM (2007a),

guarda marcantes evidências dos estágios pré-colisional (630-585 Ma), sin-colisional (585-560 Ma), tardi-colisional (560-535 Ma) e pós-colisional (530-490 Ma).

**Figura 54.** Mapa geológico, adaptado, da folha Mantena-MG.



**Fonte:** Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2006).

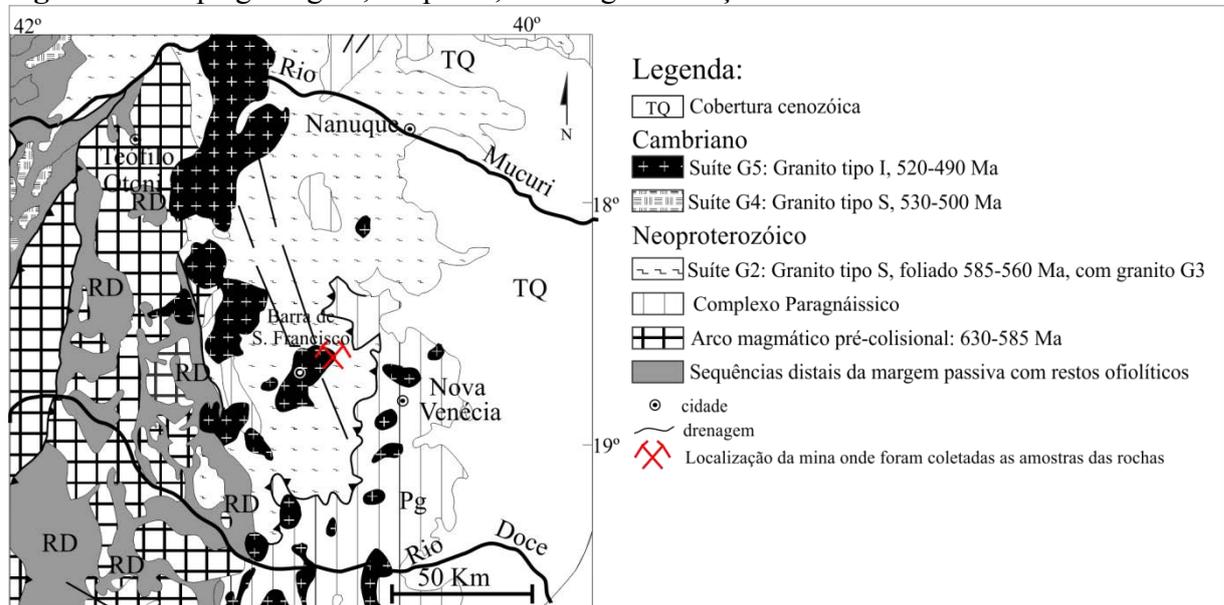
No estágio pré-colisional (630-585 Ma), acrescionário, foi edificado um arco magmático cálcio-alcalino em ambiente de margem continental ativa (Figura 55), constituída por batólitos tonalíticos a granodioríticos, ricos em autólitos dioríticos e máficos, deformados, que registram a foliação regional em fácies anfíbolito a granulito. Denominações locais desta suíte são Galiléia, São Vítor, Mascarenhas e várias outras.

Entre os estágios pré-colisional e sin-colisional ocorreu sedimentação dos protólitos do complexo paragnáissico (Figura 55) da região setentrional do Espírito Santo, que contém zircões detríticos com idades entre 630 e 600 Ma. A rocha predominante neste complexo é um gnaiss peraluminoso (rico em granada, cordierita e/ou sillimanita) que atingiu metamorfismo da fácies granulito. Na região da Folha de Mantena – MG, as unidades aflorantes do Orógeno correspondem a Supersuítas G5 (Cambriano) e G2 (Neoproterozóico) (PEDROSA-SOARES et al., 2006). Os autores, em 2007, classificam as Supersuítas como Suíte G5 (Cambriano), na qual o corpo intrusivo de onde são extraídas as rochas utilizadas neste estudo está inserido e Suíte G2 (Neoproterozóico), como mostram as figuras 54 e 55.

Roncato Júnior (2009), entretanto, coloca o Orógeno Araçuai subdivido, na região da folha geológica de Mantena-MG, entre a Cambriana Suíte Intrusiva Aimorés (Charnockito) e

a Neoproterozóica Suíte Carlos Chagas (deformada). Tais subdivisões classificam de forma particular o mesmo conjunto de rochas.

**Figura 55.** Mapa geológico, adaptado, do Orógeno Araçuaí.



Fonte: Modificado de Pedrosa-Soares et al. (2007)

A suíte G5, de maneira geral, é constituída de intrusões graníticas do Tipo I, livres da foliação regional, cuja ocorrência se limita ao núcleo do orógeno. Estas intrusões podem conter fácies charnockíticas e enderbíticas.

Na porção sul do orógeno, em decorrência da exposição de nível crustal mais profundo, são comuns os plútons zonados que mostram núcleos (raízes) de composição básica. A composição predominante das intrusões G5 varia de monzogranito a sienogranito, geralmente porfirítico a sub-porfirítico, com frequentes enclaves máficos e eventuais xenólitos de rocha encaixante (ALMEIDA, 2004).

### 6.1.6 Materiais e métodos

Os tipos litológicos polidos utilizados neste trabalho são extraídos no distrito de Itaperuna, Município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo, Brasil. Todas as três rochas utilizadas neste trabalho correspondem a quartzo-sienitos com hiperstênio.

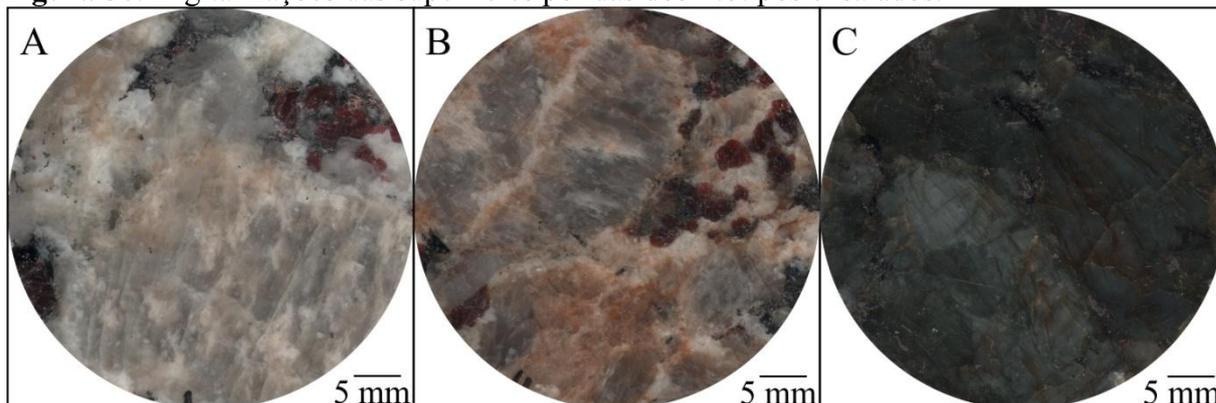
O *Butterfly Beige* (Figura 56A) corresponde a uma rocha de textura fanerítica inequigranular, hipidiomórfica, com granulação grossa a porfirítica, com cristais que variam

de 0, 2 cm a 4,5 cm, de coloração geral bege, estrutura isotrópica, composta por microclínio (62%), plagioclásio (22%), quartzo (11%), granada (3%) biotita e hiperstênio (2%).

O *Butterfly Gold* (Figura 56B), rocha de textura fanerítica inequigranular, é hipidiomórfico, de granulação grossa a porfírica com cristais que variam de 0, 2 cm a 4,5 cm, de coloração geral marrom/ dourada (ferruginosa), estrutura isotrópica, composta por microclínio (58%), plagioclásio (20%), quartzo (15%), granada (3%) biotita e hiperstênio (3%).

O *Butterfly Green* (Figura 56C), também corresponde um hiperstênio quartzo-sienito, rocha alotriomórfica, de textura fanerítica inequigranular, de granulação grossa a porfírica com cristais que variam de 0, 2 cm a 4 cm, de coloração verde, estrutura isotrópica, composta por microclínio (58%), plagioclásio (20%), quartzo (13%), granada (6%) biotita e hiperstênio (3%).

**Figura 56.** Digitalizações das superfícies polidas dos litotipos ensaiados.



**Legenda:** A) *Butterfly Beige*; B) *Butterfly Gold*; C) *Butterfly Green*.

Os corpos de prova (discos de rocha) utilizados, dois para cada tipo de rocha, perfazendo um total de oito corpos de prova, possuem dimensões de 4,5 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura. Todos os corpos de prova possuem uma de suas faces polida.

Os corpos de prova do *Butterfly Gold* possuem ainda uma face telada. Para realização do experimento os corpos de prova foram inseridos em um forno Hearaeous Electronic, de propriedade do Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico – CEPGIST/ Lisboa, Portugal.

As amostras de rocha foram inseridas no forno conforme a tabela 19, que mostra a configuração do experimento com os respectivos valores de tempo (t), temperatura (T) e número de exposições às quais as rochas foram submetidas.

**Tabela 19.** Configuração do experimento, tempos, temperaturas e números de exposições.

Exp. n°	n° cdp	t <sub>e</sub>	t <sub>a</sub>	t <sub>eac</sub>	t <sub>aac</sub>	t <sub>act</sub>	T	T <sub>ac</sub>
1	8	1440	30	1440	30	1470	72	72
2	6	60	30	1500	60	1560	200	272
3	4	60	30	1560	90	1650	400	672
4	2	60	30	1620	120	1740	600	1272

**Legenda:**

<b>Exp. n°</b> = número da exposição	<b>t<sub>aac</sub></b> = tempo de arrefecimento acumulado
<b>t<sub>e</sub></b> = tempo de exposição	<b>t<sub>act</sub></b> = tempo acumulado total
<b>t<sub>a</sub></b> = tempo de arrefecimento	<b>T</b> = temperatura
<b>t<sub>eac</sub></b> = tempo de exposição acumulado	<b>T<sub>ac</sub></b> = temperatura acumulada
<b>n° cdp</b> = Número de corpos de prova por rocha	

**Obs.: Tempo em minutos e temperatura em °C.**

Para cada exposição subsequente foram retirados dois corpos de prova restando no fim apenas dois discos (por litotipo) que passaram por todas as exposições (72°C a 600°C) e somente um deles foi submetido à análise de imagem. A temperatura de 72°C foi utilizada para a secagem de amostras de rocha.

Os primeiros passos a serem dados foram então a pesagem e a digitalização das superfícies dos mesmos antes do experimento. Em seguida, as amostras passaram pela temperatura de 72° C para secagem (24h ou 1440 minutos) e obtenção da massa constante, ou seja, para certificar-se de que a diferença entre duas pesagens no intervalo de 24 h não excederia 0,1%.

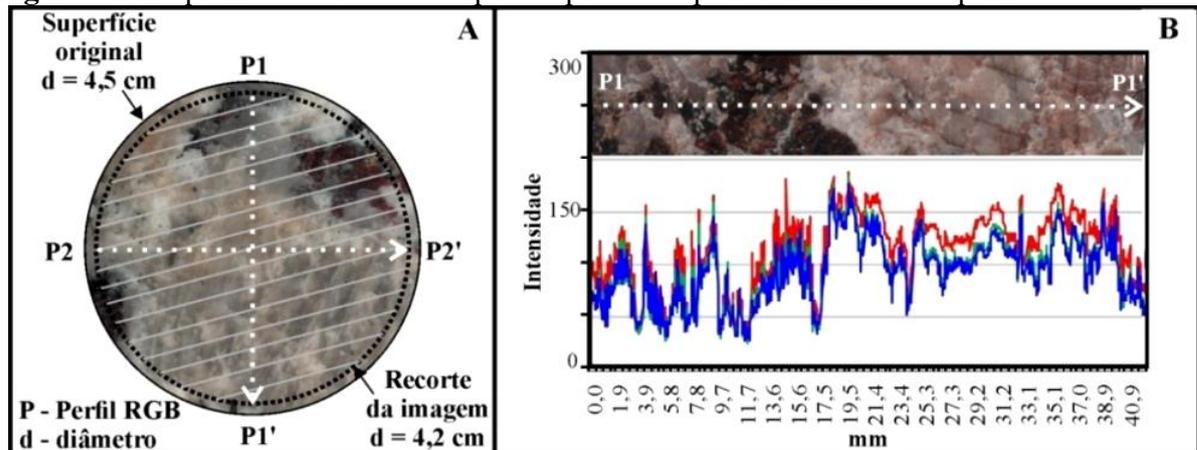
Em um segundo instante as amostras passaram por um resfriamento de 30 minutos à temperatura ambiente. Na sequência foram realizadas novas digitalizações das superfícies dos corpos de prova. A partir deste ponto, estes procedimentos (aquecimento por 60 minutos, resfriamento por 30 minutos e digitalização) foram repetidos para os 200°C, para os 400°C e para os 600°C.

A digitalização das superfícies foi feita com o uso de uma impressora multifuncional Epson com resolução máxima de 600 dpi e imagens salvas no formato *TIFF (Tagged Image File Format)*, no padrão de cor RGB (*Red, Green, Blue*), em 24 bits e também em 8bits (escala de cinza) para medição de cor e correlação entre imagens respectivamente.

Para evitar possíveis “ruídos” de borda, devidos às imperfeições nos cortes feitos pela coroa diamantada no momento da confecção dos discos de rocha, as imagens foram cortadas no *software* Corel DRAW X6, com 4,2 cm de diâmetro (figura 57A), descartando uma coroa circular com diferença entre os diâmetros (interno e externo) de 0,3 cm.

A medição de cor RGB foi feita com o uso dos *plugins: RGB Profile Plot e Measure RGB*, nas imagens RGB 24bits.

**Figura 57.** Esquema de corte dos corpos de prova e o posicionamento dos perfis.



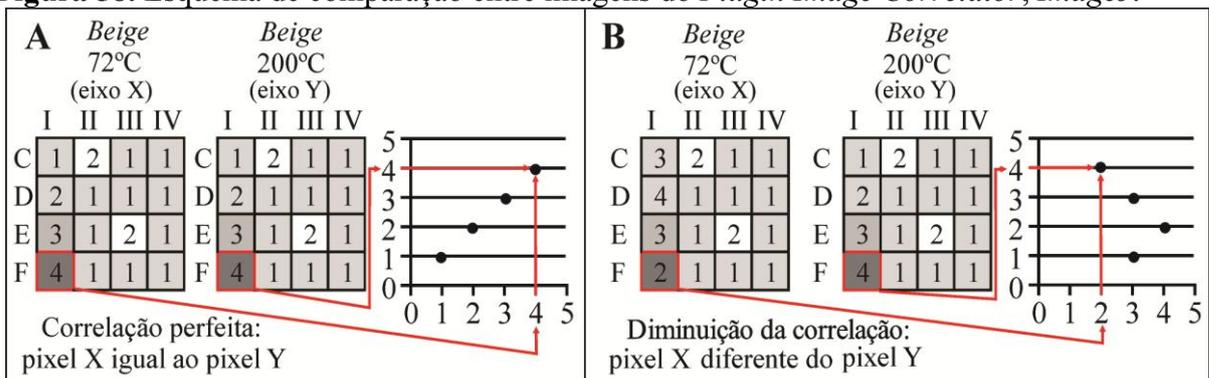
**Legenda:** A área listrada em (A) indica a medição de RGB realizada na totalidade da área recortada.

Para tanto foi analisado um corpo de prova por rocha e para cada temperatura da seguinte forma: foram confeccionados dois perfis (*RGB Profile Plot*) para cada superfície analisada (Figura 57A) e uma medição geral na totalidade da área recortada (*Measure RGB*).

Os resultados obtidos com a medição em perfis RGB são mostrados como na figura 57B, com o início do perfil à esquerda (P1 e P2) e o fim do perfil à direita (P1' e P2'). O pedaço de imagem, sob a linha branca que demarca o perfil, mostra o local exato por onde o perfil passou.

Para análise de correlação entre imagens foi utilizado o *plugin Image Correlator* do *software ImageJ*, nas imagens 8bits em escala de cinza, cujo o esquema de correlação entre as imagens se encontra na figura 58, usando uma possível correlação entre imagens de corpos de prova expostos a 72°C e 200°C. Basicamente, o *software* compara um pixel de determinada localização na imagem e com outro pixel, de mesma localização, na imagem com a qual se deseja fazer a correlação. O *software* oferece também uma tabela com esses valores de pixels das imagens correlacionadas.

**Figura 58.** Esquema de comparação entre imagens do *Plugin Image Correlator*, *ImageJ*.



**Legenda:** A área listrada em (A) indica a medição de RGB realizada na totalidade da área recortada.

De posse dos valores fornecidos pelo *plugin*, em forma de tabela, foi calculado o coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ) através da equação 16, no Excel (2013) para determinar o quão correlacionadas estarão, com seus originais (aos 72°C), as imagens oriundas das digitalizações dos corpos de prova dos litotipos expostos às diferentes temperaturas (200°C, 400°C e 600°C).

$$r = \frac{\Sigma(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x-\bar{x})^2 \Sigma(y-\bar{y})^2}} \quad r \in [-1, 1] \quad \text{Equação (16)}$$

Onde:  $x$  = valor do píxel na imagem ao natural;  $\bar{x}$  = Média aritmética para os valores dos píxels na imagem ao natural;  $y$  = valor do píxel na imagem que se quer correlacionar;  $\bar{y}$  Média aritmética para os valores dos píxels na imagem que se quer correlacionar.

O grau de correlação entre imagens pode ser avaliado, de acordo com o valor obtido a partir da equação 16 e quanto o grau de descaracterização superficial das rochas, com base na tabela 20, adaptadas de Souza (2008), Cohen (1988) e Dancey e Reidy (2005).

**Tabela 20.** Classificação relacionada ao coeficiente de correlação de Pearson.

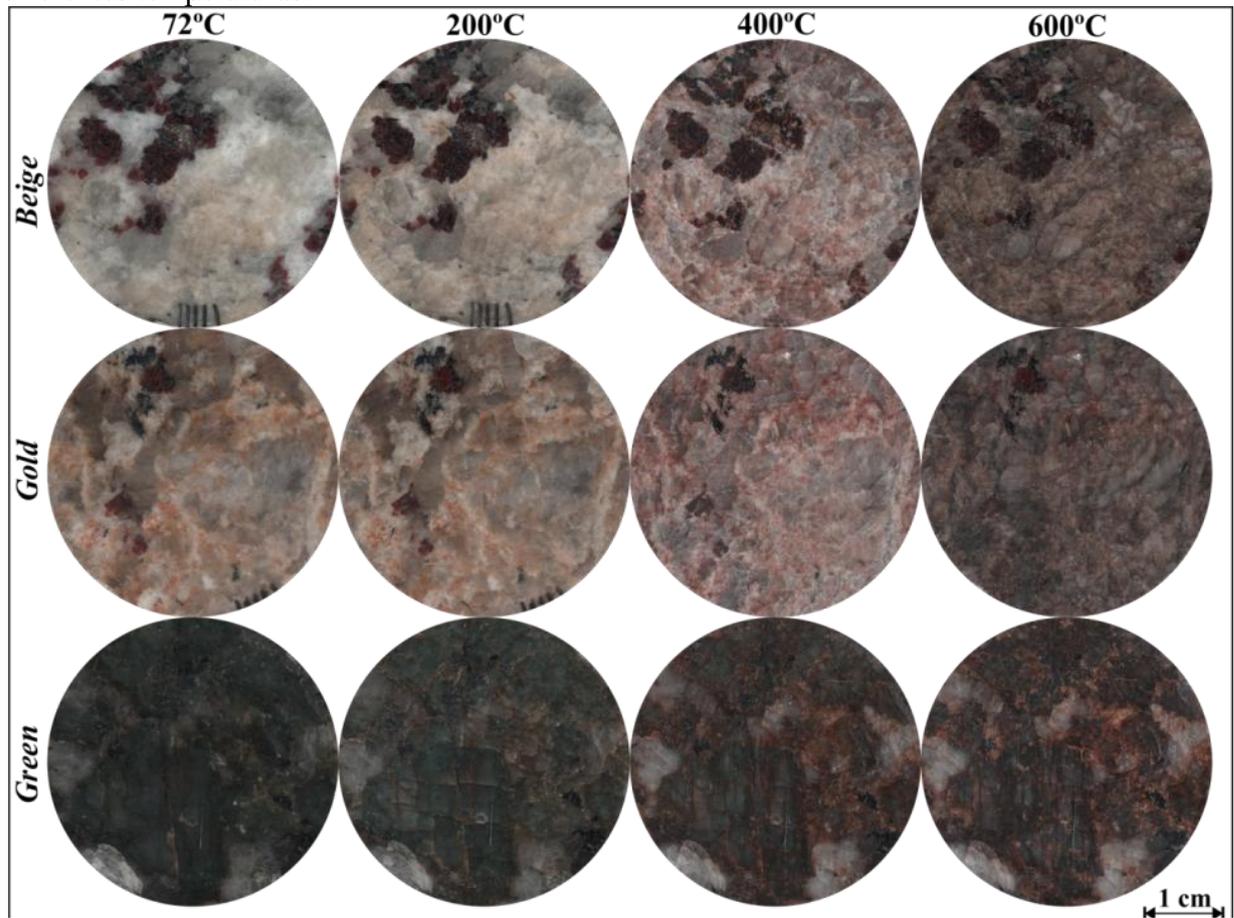
<b>Coeficiente de Correlação Linear de Pearson (<math>r</math>)</b>	<b>Correlação</b>	<b>Descaracterização da rocha</b>
$r = 1$	Perfeita Positiva	Nula
$0,8 \leq r < 1$	Forte positiva	Fraca
$0,5 \leq r < 0,8$	Moderada positiva	Moderada
$0,1 \leq r < 0,5$	Fraca positiva	Considerável
$0 < r < 0,1$	Ínfima positiva	Forte
<b>0</b>	<b>Nula</b>	<b>Total descaracterização</b>
$-0,1 < r < 0$	Ínfima negativa	Forte
$-0,5 < r \leq -0,1$	Fraca negativa	Considerável
$-0,8 < r \leq -0,5$	Moderada negativa	Moderada
$-1 < r \leq -0,8$	Forte negativa	Fraca
$r = -1$	Perfeita negativa	Nula

### 6.1.7 Resultados e discussão

Após serem expostas a todas as temperaturas e serem medidas as propriedades de cor, na figura 59 é possível fazer uma análise visual das modificações causadas aos corpos de prova pelas exposições às temperaturas de 72°C, 200°C, 400°C e 600°C.

De forma introdutória, apenas pela análise visual e já fazendo uma alusão à colorimetria, nota-se que os corpos de prova do *Butterfly Beige* e *Butterfly Gold* ficaram “escuros” dos 72°C aos 600°C.

**Figura 59.** Ilustração das modificações estéticas causadas às rochas pelas exposições a diferentes temperaturas.



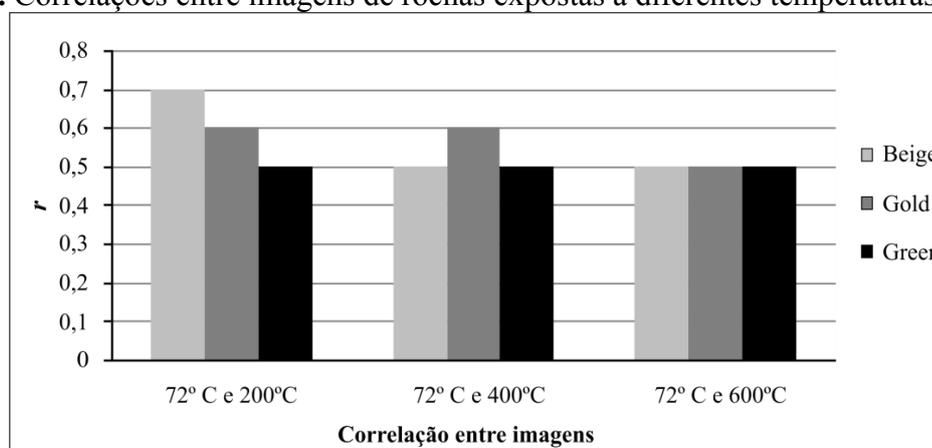
O *Butterfly Green*, por sua vez, apresentou-se mais “castanho” à medida que a temperatura aumentou, perdendo sua cor verde característica.

A tabela 21 apresenta os resultados oriundos das leituras RGB e coeficientes de correlação entre imagens em diferentes temperaturas de exposição.

Dos 72°C para os 200°C o *Butterfly Green* foi a rocha com a maior descaracterização, ou seja, a menor correlação com sua imagem ao natural apresentando uma descaracterização moderada ( $r = 0,5$ ), seguido do *Butterfly Gold* ( $r = 0,6$ ) e do *Butterfly Beige* ( $r = 0,7$ ) ainda no campo da descaracterização moderada. Entretanto, à medida que se aumenta a temperatura para 400°C e para 600°C percebe-se que todos os litotipos respondem de maneira similar (tabela 21 e figura 60), ficando todos, dentro do campo de descaracterização moderada ( $0,5 \leq r < 0,8$ ). Isto se deve ao fato das distribuições e composições mineralógicas dessas rochas serem muito similares.

**Tabela 21.** Média das Leituras RGB (área) e coeficientes de correlações entre as imagens.

Amostra	RGB								Coeficiente de correlação ( <i>r</i> ) entre as imagens		
	72°C		200°C		400°C		600°C		72°C e 200°C	72°C e 400°C	72°C e 600°C
<i>Beige</i>	R	125	R	125	R	83	R	119	0,7	0,5	0,5
	G	119	G	115	G	71	G	102			
	B	114	B	108	B	67	B	98			
<i>Gold</i>	R	120	R	122	R	82	R	124	0,6	0,6	0,5
	G	102	G	104	G	71	G	104			
	B	92	B	94	B	68	B	100			
<i>Green</i>	R	46	R	59	R	66	R	71	0,5	0,5	0,5
	G	48	G	59	G	57	G	60			
	B	46	B	55	B	54	B	58			

**Figura 60.** Correlações entre imagens de rochas expostas a diferentes temperaturas

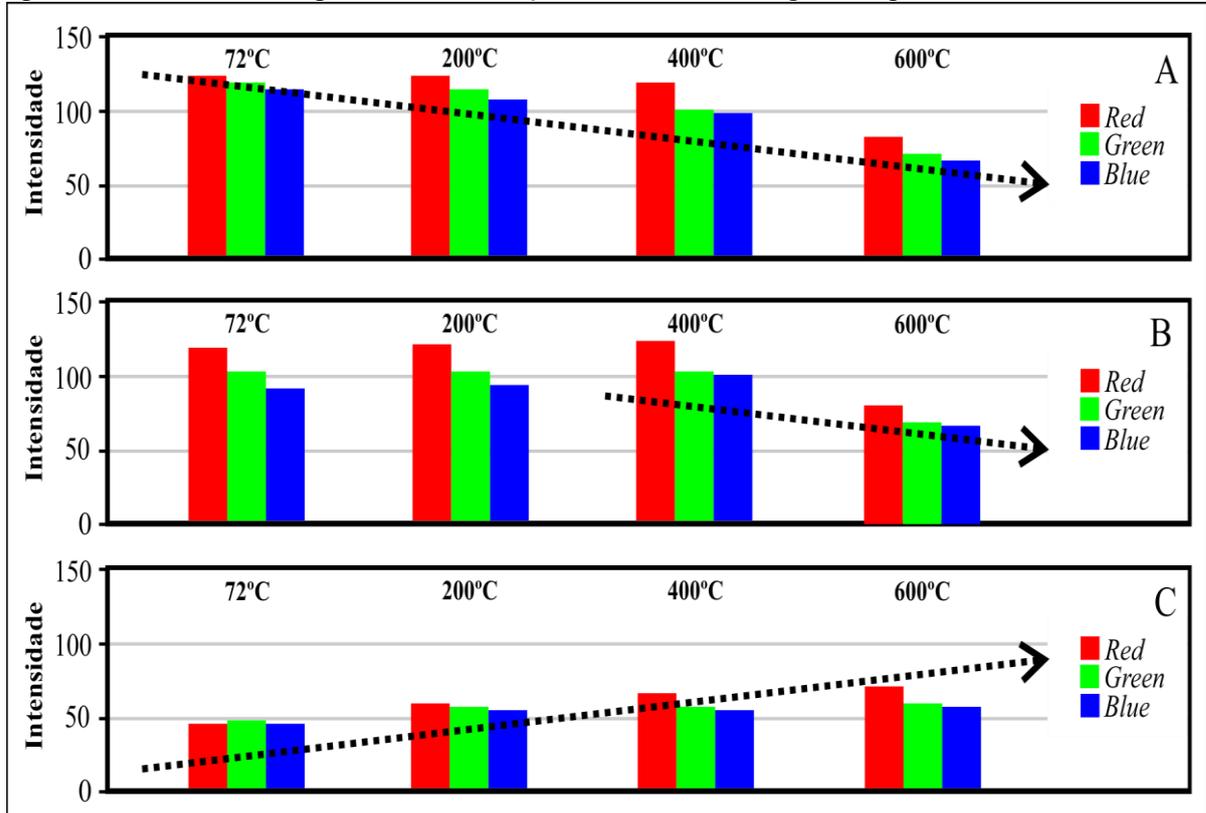
Houve uma mudança de cor, para todos os litotipos, evidenciada nas imagens relativas às exposições aos 400°C e aos 600°C.

Para o *Butterfly Beige* e *Butterfly Gold* houve um escurecimento (Figuras 61A e 61B), com a redução de intensidade de cor RGB (ver tabela 21) que pode estar relacionada à presença de hidróxido de ferro no interior dos planos de clivagem dos cristais de microclínio (Figura 60) em que, à medida que se aumenta a temperatura, maior se torna o grau de oxidação deste composto que por consequência altera a cor da rocha e as correlações entre as imagens ao natural (72°C) e as imagens expostas às temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C. Esse efeito também pode estar associado à oxidação de minerais ferro-magnesianos como a biotita e o hiperstênio.

Para o *Butterfly Green* os valores RGB (Figura 61C), por se tratar de uma rocha naturalmente escura, não são muito alterados mediante elevação da temperatura. Cabe apenas considerar, à medida que se aumenta a temperatura, a diferença do canal vermelho em relação aos demais, que também se atribui à presença do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  já oxidado pelo calor e pela

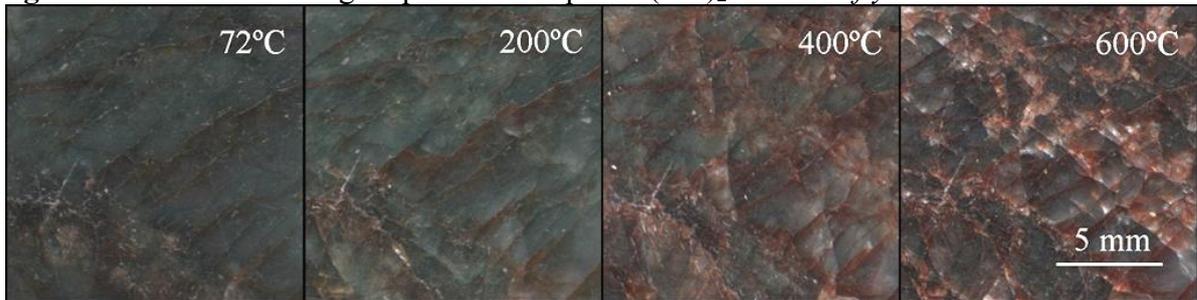
umidade à qual esta rocha foi exposta durante o período destinado ao arrefecimento (Figura 62).

**Figura 61.** Leituras RGB (área) para amostras dos quartzo-sienitos com hiperstênio estudados expostas a diferentes temperaturas. Evolução das cores ao longo do aquecimento



**Legenda:** A) *Butterfly Beige*; B) *Butterfly Gold* e C) *Butterfly Green*.

**Figura 62.** Planos de clivagem preenchidos por  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  no *Butterfly Green*.



**Legenda:** Aumento do grau de oxidação em função do aumento da temperatura.

O aumento da temperatura, somado à umidade à qual os corpos de prova foram expostos durante o período de arrefecimento de 30 min (Tabela 19), acelera o processo de oxidação do Fe. Além disso, a variação da temperatura leva a rocha a uma sucessão de ciclos de dilatação e contração que, por consequência, implica a geração de microfissuras, alargamento dos planos de clivagem dos minerais, bem como ofusca os contatos entre eles

facilitando a percolação de fluidos (água) aumentando o grau de oxidação do Fe ao mesmo tempo em que facilita a disseminação do hidróxido de Fe. Com o passar do tempo, o processo todo conduz a desagregação da rocha.

Os perfis RGB dos corpos de prova permitem caracterizar as intensidades aproximadas de cada mineral ao natural facilitando a interpretação dos resultados das medições RGB ao longo das exposições às diferentes temperaturas.

Para o *Butterfly Beige* aos 72°C, ou seja, ao natural, os perfis 1 e 2 (figuras 63A e 63B) permitem estimar as intensidades RGB para os diferentes minerais que os interceptam. Os perfis 1 e 2 apresentam o quartzo (Qtz) com valores próximos de 100, a biotita e o ortopiroxênio (Bt/Opx) com valores próximos a 0, a granada (Grt) com valores próximos de 50, os cristais de microclínio (Mc) com leituras de aproximadamente 125 e o plagioclásio (Pl) com valores próximos a 200 de intensidade de cor RGB.

Diante dos valores aproximados é possível fazer analogias e interpretar como cada mineral se comporta à medida que se aumenta a temperatura.

Quando analisadas as imagens dos corpos de prova expostos aos 200°C (Figura 63C e 63D) percebe-se que as mudanças atingem o canal vermelho, dando um tom castanho ou ferruginoso a esta rocha.

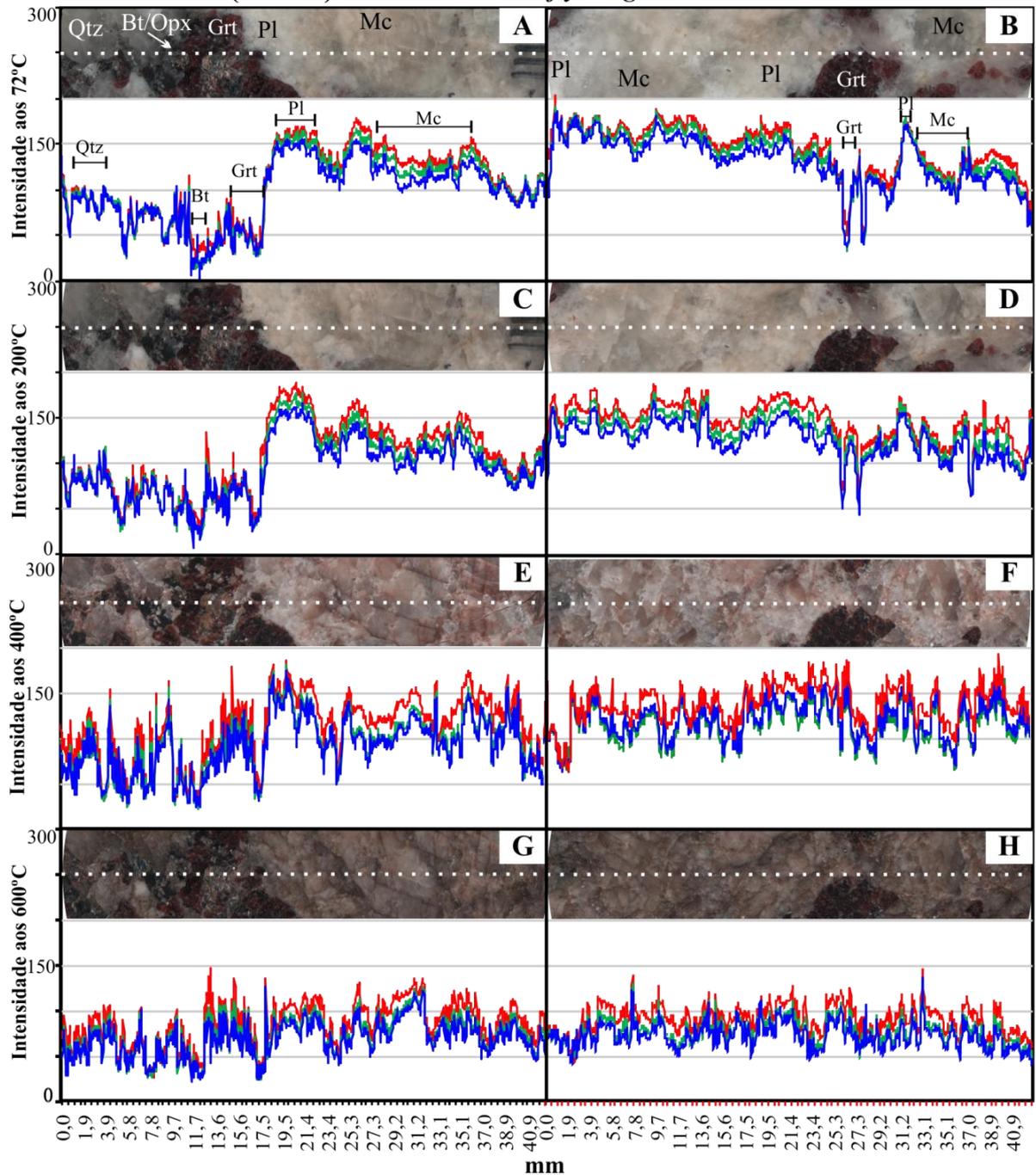
Aos 400°C (Figuras 63E e 63F) ocorre significativa modificação de cor fazendo com que minerais escuros como a biotita e a granada, passassem a ficar mais claros saindo de aproximadamente 0 e 50 para 50 a 100 de intensidade, respectivamente devido sobretudo à oxidação pela exposição à umidade durante o resfriamento.

Aos 600°C (Figura 63G e 63H) este processo se intensifica dando a coloração escura visualizada na figura 59 e corroborando o escurecimento evidenciado pela diminuição dos valores de intensidade RGB na figura 61.

No *Butterfly Gold* as intensidades de cor RGB que diferenciam os minerais ficam mais próximas devidas ao grau de intemperismo em que se encontra a rocha. A percolação de água fez com que minerais como a biotita fossem oxidados manchando todos os minerais adjacentes.

Esse é um fator que justifica inclusive a necessidade de telagem deste litotipo. Como pode ser visualizado nas figuras 64A e 64B, o quartzo (Qtz) apresenta (aos 72°) valores RGB entre 50 e 100 e os feldspatos microclínio (Mc) e plagioclásio (Pl) apresentam valores entre 50 e 100 e entre 125 e 175 respectivamente (Figura 64A e 64B).

**Figura 63.** Leituras dos perfis RGB para o *Butterfly Beige* para diferentes temperaturas  
(Perfil 1) **RGB Butterfly Beige** (Perfil 2)

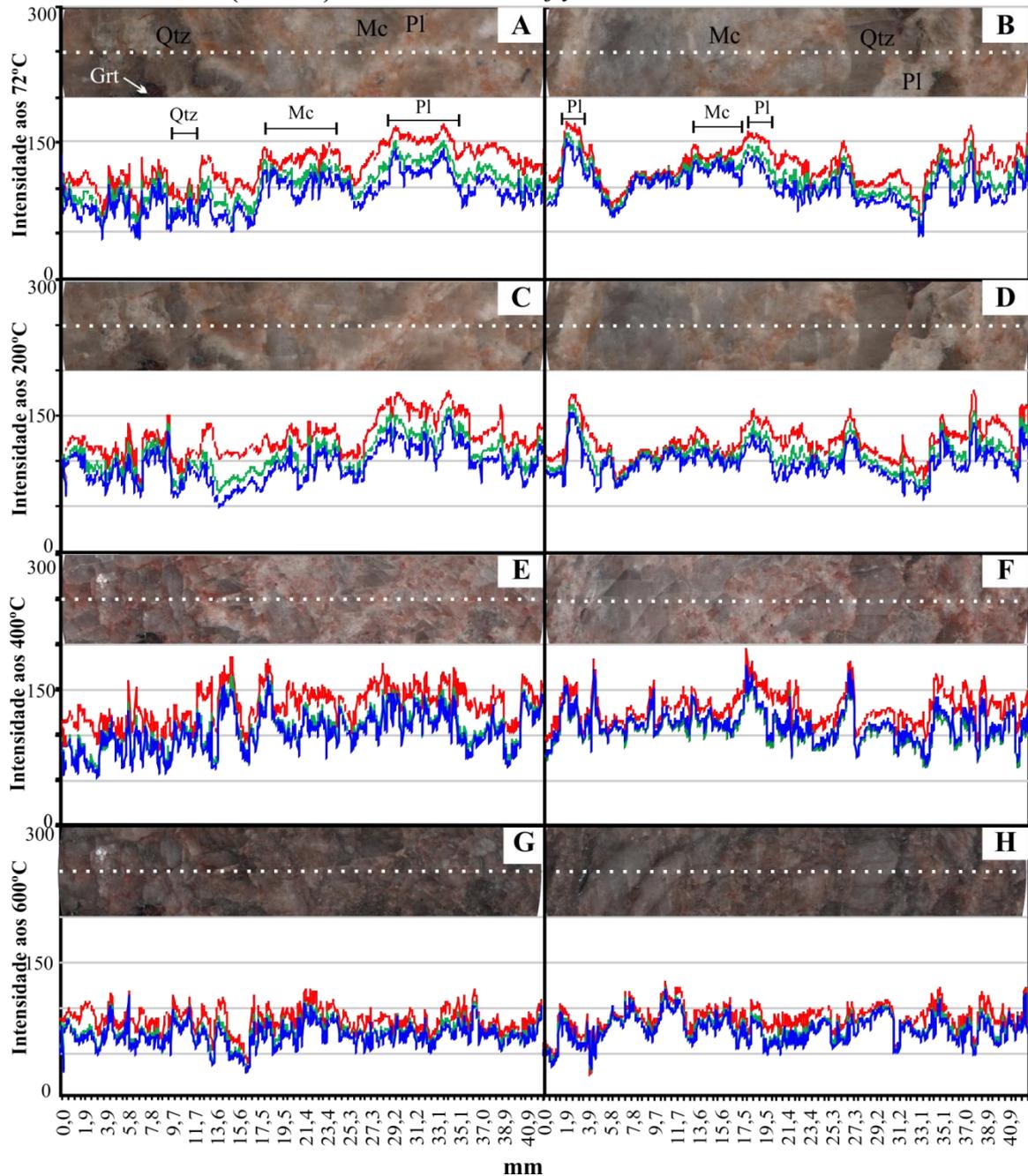


Aos 200°C (Figura 64C e 64D) o *Butterfly Gold* apresenta alterações cromáticas que definem o início de uma homogeneização das intensidades RGB entre os minerais, ou seja, as cores começam a se igualar entre si e a ofuscar as relações de contato entre os minerais.

Aos 400°C (Figura 64E e 64F) o efeito percebido no *Butterfly Beige*, também é verificado com os minerais como o microclínio (Mc) sofrendo uma diminuição na intensidade das leituras RGB de 150 para 100 e de plagioclásios (Pl) diminuindo de 170 para valores próximos de 100. Aos 600°C (Figura 64G e 64H) a intensidade relativa ao canal vermelho

aumentou devido às alterações sofridas pelo hidróxido de ferro presente nos minerais e com potencial influência da queima da tela e da resina utilizadas para aumentar a resistência deste litotipo.

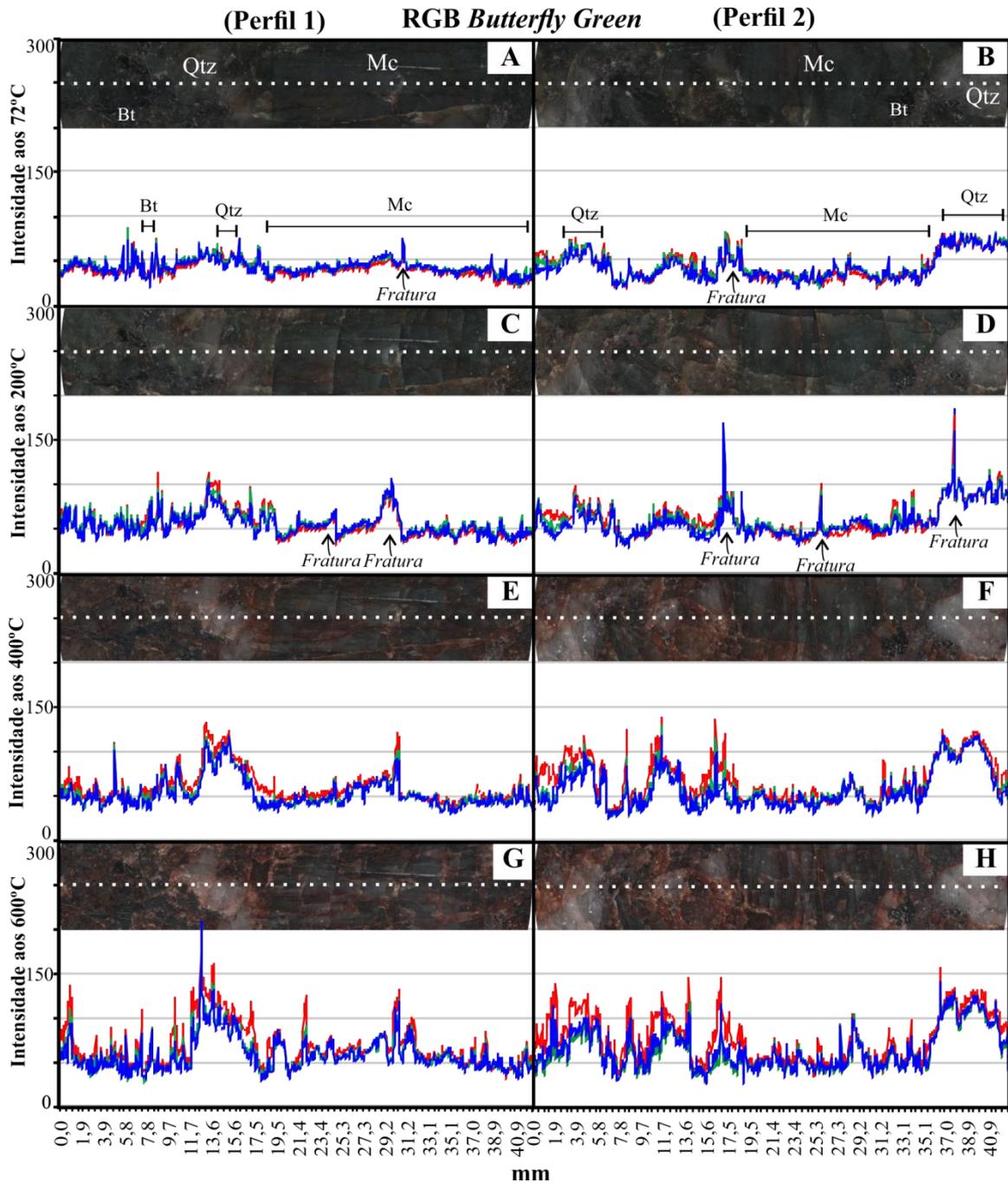
**Figura 64.** Leituras dos perfis RGB para o *Butterfly Gold* para diferentes temperaturas. (Perfil 1) **RGB Butterfly Gold** (Perfil 2)



O *Butterfly Green* (Figura 65), por se tratar de uma rocha naturalmente escura, possui intensidades de RGB bem inferiores aos demais litotipos estudados. Aos 72°C (Figura 65A e 65B) ou ao natural, o *Butterfly Green* apresenta minerais de coloração escura com a maioria

deles apresentando intensidades RGB entre 10 e 50 como o microclínio (Mc) e biotita (Bt), com exceção do quartzo (Qtz) que apresenta valores aproximados de 75.

**Figura 65.** Leituras dos perfis RGB para o *Butterfly Green* para diferentes temperaturas.



Aos 200°C (Figura 65C e 65D), os cristais como o microclínio (Mc-Perfil 1) e o quartzo (Qtz – Perfil 2) sofrem um pequeno aumento de intensidade RGB (cerca de 25) ficando mais claros. A esta temperatura a estrutura da rocha começa a se abrir devido ao rápido resfriamento, criando fraturas e liberando óxidos que preenchem planos de clivagem,

principalmente em microclínios e modificam a cor interferindo no canal vermelho do padrão de cor do litotipo.

Aos 400°C (Figura 65E e 65F) e aos 600°C (Figura 65G e 65H) a intensidade das leituras RGB, para o quartzo, sofre um aumento dando um aspecto mais claro ao litotipo o que, por sua vez, é o contrário do que ocorre nos outros dois litotipos (*Butterfly Beige* e *Butterfly Gold*).

Os dados mostram que alguns cuidados devem ser tomados ao aplicar estas rochas na construção civil. A exposição a diferentes e elevadas temperaturas em espaços de tempo relativamente curtos foi uma tentativa de reproduzir os efeitos causados pela insolação nas superfícies dos materiais rochosos estudados quando aplicados em fachadas, por exemplo. Aconselha-se, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, que as rochas estudadas (principalmente a variedade *Green*) devem ser utilizadas em revestimentos de ambientes internos.

Fontes de calor (o sol, no caso da utilização em revestimentos externos) podem acelerar o processo de modificação das cores destes materiais em função da presença de minerais ferro-magnesianos e, principalmente, do  $\text{Fe(OH)}_2$  que são passíveis de oxidação.

### 6.1.8 Conclusões

Aos 200°C a ordem de descaracterização superficial ficou, do mais descaracterizado para o menos descaracterizado, *Butterfly Beige* ( $r = 0,5$ ), *Butterfly Gold* ( $r = 0,6$ ) e *Butterfly Green* ( $r = 0,7$ ). Dentre as três rochas, as que apresentaram as maiores descaracterizações aos 400°C foram o *Butterfly Green* e o *Butterfly Beige* (ambos com  $r=0,5$ ), seguidos do *Gold* ( $r = 0,6$ ). Aos 600 °C todas as rochas ficaram com coeficientes de correlação iguais a 0,5.

Os valores encontrados para os coeficientes de correlação entre as imagens das rochas ornamentais estudadas expostas às diferentes temperaturas indicam que as rochas, já nos primeiros 200°C, foram bastante afetadas pela temperatura sendo classificadas com descaracterização moderada.

As alterações estéticas causadas estão associadas à ciclagem térmica (contração e dilatação cíclicas) que, por sua vez, desestrutura a rocha abrindo poros e aumentando sua capacidade de absorção de umidade, quando em processo de arrefecimento, causando oxidação de minerais ferro-magnesianos como as biotitas e os hiperstênios. Pode ocorrer também a liberação, por histerese, de  $\text{Fe(OH)}_2$  pré-existente em planos de clivagem de minerais como o microclínio.

O aumento da temperatura, somado à umidade a qual os corpos de prova foram expostos durante o período de arrefecimento de 30 min, acelera o processo de oxidação do Fe. Além disso, a variação da temperatura leva a rocha a uma sucessão de ciclos de dilatação e contração que, por consequência, implica a geração de microfissuras, alargamento dos planos de clivagem dos minerais, bem como ofusca os contatos entre eles facilitando a percolação de fluidos (água) aumentando o grau de oxidação do Fe ao mesmo tempo em que facilita a disseminação do hidróxido de Fe. Com o passar do tempo, o processo todo conduz a desagregação da rocha.

Os dados mostram que alguns cuidados devem ser tomados ao aplicar estas rochas na construção civil. Sabe-se que a exposição a diferentes temperaturas em espaços de tempo relativamente curtos, inclusive para resfriamento, é uma tentativa de reproduzir os efeitos causados pela insolação nas superfícies dos materiais rochosos estudados. Julga-se, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, que as rochas estudadas (principalmente a variedade *Green*) devem ser utilizadas em revestimentos de ambientes internos, ou seja, fontes de calor (o sol, no caso da utilização em revestimentos externos) podem acelerar o processo de modificação das cores destes materiais em função da presença de minerais ferro-magnesianos e, principalmente, do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que são passíveis de oxidação.

#### **6.1.9 Agradecimentos**

À Guidoni Mineração Ltda pelo auxílio e cessão das amostras, à CAPES processo: 3030/13-0, ao CNPq Processo: 141706/2012-0 pelas bolsas oferecidas e ao Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal pela infraestrutura e pessoal disponibilizados à pesquisa.

## CAPÍTULO 7

### 7.1 CONCLUSÕES

Os materiais estudados, conhecidos comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Golde* *Butterfly Green*, correspondem a quartzo-sienitos com hiperstênio compostos basicamente por microclínio, quartzo, plagioclásio, biotita, granada e ortopiroxênio (hiperstênio). Estas rochas são extraídas no município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo, Brasil e inserem-se na Suíte G5 (rochas graníticas com hiperstênio), no contexto do Órogeno Araçuaí.

As rochas com hiperstênio ocorrem, na pedreira de onde foram coletadas as amostras, livres da deformação regional podendo apresentar estruturas de fluxo magmático e encaixadas em biotita-granada gnaisses com sillimanita da Suíte Carlos Chagas. É comum, nos contatos com a Suíte Carlos Chagas, um aumento significativo na quantidade de granada presente nas rochas estudadas, o que está associado à assimilação de parte das encaixantes.

O quartzo-sienitos com hiperstênio estudados se apresentam, em geral, bastante fraturados. No *Butterfly Green* as fraturas são preenchidas por hidróxido ferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  enquanto que no *Butterfly Beige* se apresentam preenchidas por plagioclásio e por  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  em menor quantidade. No *Butterfly Gold*, as microfissuras encontram-se preenchidas por plagioclásio e por hidróxido férrico  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  produto da oxidação do  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ . Na variedade *Green* os minerais apresentam inúmeras inclusões de  $\text{CO}_2$  que, junto aos cristais de hiperstênio dão a coloração geral verde à rocha. Nas outras duas variedades as inclusões também podem ser visualizadas, entretanto com distribuição espacial inexpressiva.

A análise petrográfica mostra que as rochas apresentam grande similaridade composicional, textural e estrutural, sendo esta constatação corroborada pelos resultados, da caracterização tecnológica, bem próximos daqueles sugeridos como limítrofes para rochas

graníticas com exceção do desgaste abrasivo Amsler e do módulo de ruptura que indicam que cuidados devem ser tomados no tocante a utilização dos litotipos em ambientes de alto tráfego e em fachadas com o uso de insertos metálicos. Em contrapartida, os demais ensaios mostram que estas rochas apresentam índices físicos de porosidade e absorção d'água que refletem segurança para suas aplicações em ambientes úmidos como banheiros e pias levando em consideração, no caso das aplicações em cozinhas, os resultados do ataque químico para manutenção e limpeza.

O ensaio de ataque químico revelou que algumas concentrações de ácido clorídrico, mesmo não sendo responsáveis por perdas de brilho muito expressivas, podem gerar alterações cromáticas severas nas superfícies, principalmente do *Butterfly Green*. O ácido possui a capacidade de remover a resina, o hidróxido ferroso que preenche as fraturas dos microclínios e chega ao ponto de destruir e/ou liberar as inclusões de CO<sub>2</sub> que dão a coloração verde característica deste litotipo, descolorindo-o. Este ácido, que está presente no ácido muriático, um produto de limpeza não deve, por consequência, ser utilizado para limpá-lo sendo aconselhado utilizar-se apenas de um pano umedecido com água.

O reagente que provocou a maior perda de brilho foi o C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 100g/L, que a exemplo dos demais reagentes, com exceção do NH<sub>4</sub>Cl 100g/L, removeu a camada de resina e deu um aspecto fosco às superfícies das amostras atacadas do *Butterfly Green*. Já no *Butterfly Beige* estas remoções de resina são menos perceptíveis devido ao tom claro deste litotipo. Entretanto, por estar presente nos sucos de frutas cítricas, recomenda-se cuidado ao manusear estas bebidas e/ou até as próprias frutas sobre estes materiais sob o risco de causar perdas localizadas de brilho.

O teste de envelhecimento acelerado mostrou, de forma clara, o quanto podem ser alteradas as superfícies de materiais pétreos expostos a ambientes físico-químicos agressivos, a exemplo do ácido sulfúrico presente nas chuvas ácidas.

Os testes mostram que rochas de mesma gênese podem responder de forma diferente a solicitações idênticas. Este é o caso dos quartzo-sienitos com hiperstênio *Butterfly Beige* e *Butterfly Green*, rochas ornamentais extraídas em uma mesma pedreira, no município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo – Brasil. No entanto, pequenas diferenças na distribuição mineralógica como, por exemplo, na distribuição do microclínio, e na condição de preenchimento das micro-descontinuidades nestas rochas (*Butterfly Beige* com preenchimento de plagioclásio) tornam-se características de fundamental importância na interpretação dos resultados obtidos.

A quantidade de cristais de microclínio presente nos pontos de medição de cor (72% no *Green*, 43% no *Beige*), tem ligação direta com os resultados obtidos para cor e permeabilidade dessas ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado, pois o microclínio é o mineral que possui as microdescontinuidades que as diferenciam estruturalmente por suas condições de preenchimento. A variação da temperatura, durante os ciclos de envelhecimento, pode ter funcionado como facilitadora da intrusão dos fluidos nas microdescontinuidades presentes, sobretudo no *Butterfly Green*, dilatando e contraindo cristais e, por conseqüência, abrindo fissuras não-preenchidas.

As modificações de cor obtidas pelo *Butterfly Green* ( $\Delta E$  após 100 ciclos = 3,87) em relação ao *Butterfly Beige* mostram ( $\Delta E$  após 100 ciclos = 2,18) que esta rocha necessita de maior cuidado na escolha do local de aplicação. Locais úmidos e expostos à luz solar podem potencializar a ocorrência dos manchamentos (clareamentos) e corrosões (perda de lustro), principalmente em grandes centros ou nas proximidades de pólos industriais, devido à quantidade de  $SO_2$  presente, em maior concentração nestes locais, na atmosfera.

A permeabilidade medida indica maior susceptibilidade à percolação de fluidos para o *Butterfly Green* ( $C = 0,0097$ ) mostrando que, além de ter sua superfície mais facilmente alterada, tais alterações podem penetrar mais em sua estrutura. Esta constatação indica que maiores cuidados devem ser tomados ao aplicar estes materiais em ambientes externos em regiões onde a umidade é elevada e onde há concentrações elevadas de  $SO_2$  na atmosfera. A presença do ácido sulfúrico, fotoquimicamente formado, na chuva ácida pode acarretar perda de brilho e aumento progressivo da permeabilidade, por isso aconselha-se aplicar estes materiais em ambientes internos.

O método de previsão da descaracterização superficial pode ser uma ferramenta útil para se ter uma noção do comportamento das superfícies frente às solicitações impostas pelas intempéries. Sabe-se que na natureza as interações químicas e físicas geralmente não ocorre de forma linear como proposto pelo método de previsão devendo, por tanto, tomar uma série de cuidados ao utilizar a ferramenta que, por tratar separadamente os efeitos causados pela exposição à atmosfera saturada em  $SO_2$ , não leva em consideração os outros gases presentes na atmosfera e que deterioram de forma significativa as rochas como, por exemplo, o gás carbônico que por sua vez forma o ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ).

A tonalidade das amostras influencia na avaliação visual do que é material neo-cristalizado e o que é rocha de fato, já que a alteração ou o material cristalizado na superfície possui coloração clara, como a do *Butterfly Beige* por exemplo. Contudo, esse problema não

existe na correlação entre as imagens pois ela é sempre feita entre a imagem do corpo de prova exposto ao teste e a sua imagem original pelo *software*.

A alteração entre os minerais ocorre de forma sequencial atingindo granadas, biotitas, hiperstênios, microclínios e plagioclásios respectivamente. A ação do ácido sulfúrico, ocorre sobretudo em descontinuidades estruturais e planos de fraqueza como, por exemplo, as clivagens dos cristais de microclínio.

Classificando em ordem crescente o tempo necessário a descaracterização a amostra *Butterfly Gold* é a rocha mais susceptível (3,08 anos), seguida do *Butterfly Green* (3,91 anos) e do *Butterfly Beige* (16,03 anos). Lembrando que a descaracterização é superficial, o fato de a imagem se descaracterizar não implica necessariamente em alteração ou comprometimento estrutural ou físico-mecânico da rocha. Uma vez que as amostras não passaram por qualquer limpeza entre os ciclos, não foi possível analisar o efeito do ataque químico sob a camada cristalizada na superfície das amostras. Sugere-se então que na realização deste teste sejam adotados, sistematicamente nos intervalos entre os ciclos, os procedimentos de:

- secagem e posterior digitalização da superfície da amostra assim que ela sair da câmara;
- raspagem (se houver) do material cristalizado e/ou acumulado, sua pesagem, identificação e análise química. O objetivo é a identificar a ocorrência da alteração, sua intensidade e a seguir determinar o tipo de composto formado a partir das reações químicas decorrentes do ensaio;
- na sequência, sugere-se a lavagem da superfície com água destilada para remoção do material remanescente da raspagem, a secagem e, em seguida, a digitlização da superfície atacada (limpa).

A concentração do gás na câmara (25 ppm) foi superelevada propositalmente para acelerar o processo de deterioração. É importante lembrar que a câmara simula as condições climáticas em fluxo praticamente contínuo necessitando o pesquisador, para as interpretações, considerar a concentração de SO<sub>2</sub> na atmosfera, a duração das estações chuvosas, a incidência de chuvas ácidas e suas intensidades ao longo de um ano nos diferentes territórios. As previsões aqui realizadas não são impeditivos para aplicação destes materiais em ambientes externos nem tampouco internos pois procedimentos usuais de limpeza podem ser perfeitamente aplicados para conservação dos mesmos.

Com relação à exposição à ciclagem térmica, a cor escura do *Butterfly Green* fez com que este litotipo não mostrasse variações significativas nas correlações entre imagens com resultados homogêneos de RGB (entre 50 e 70) ao longo das temperaturas às quais foi

exposto. Aos 200°C a ordem de descaracterização superficial ficou, do mais descaracterizado para o menos descaracterizado, *Butterfly Beige* ( $r = 0,5$ ), *Butterfly Gold* ( $r = 0,6$ ) e *Butterfly Green* ( $r = 0,7$ ). Dentre as três rochas, as que apresentaram as maiores descaracterizações aos 400°C foram o *Butterfly Green* e o *Butterfly Beige* (ambos com  $r=0,5$ ), seguidos do *Gold* ( $r = 0,6$ ). Aos 600 °C todas as rochas ficaram com coeficientes de correlação iguais a 0,5.

Os valores encontrados para os coeficientes de correlação entre as imagens das rochas ornamentais estudadas expostas às diferentes temperaturas indicam que as rochas, já nos primeiros 200°C, foram bastante afetadas pela temperatura sendo classificadas com descaracterização moderada.

As alterações estéticas causadas estão associadas à ciclagem térmica (contração e dilatação cíclicas) que, por sua vez, desestrutura a rocha abrindo poros e aumentando sua capacidade de absorção de umidade, quando em processo de arrefecimento, causando oxidação de minerais ferro-magnesianos como as biotitas e os hiperstênios. Pode ocorrer também a liberação, por histerese, de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pré-existente em planos de clivagem de minerais como o microclínio.

O aumento da temperatura, somado à umidade a qual os corpos de prova foram expostos durante o período de arrefecimento de 30 min, acelera o processo de oxidação do Fe. Além disso, a variação da temperatura leva a rocha a uma sucessão de ciclos de dilatação e contração que, por consequência, implica a geração de microfissuras, alargamento dos planos de clivagem dos minerais, bem como ofusca os contatos entre eles facilitando a percolação de fluidos (água) aumentando o grau de oxidação do Fe ao mesmo tempo em que facilita a disseminação do hidróxido de Fe. Com o passar do tempo, o processo todo conduz a desagregação da rocha.

Os dados mostram que alguns cuidados devem ser tomados ao aplicar estas rochas na construção civil. Sabe-se que a exposição a diferentes temperaturas em espaços de tempo relativamente curtos, inclusive para resfriamento, é uma tentativa de reproduzir os efeitos causados pela insolação nas superfícies dos materiais rochosos estudados. Julga-se, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, que as rochas estudadas (principalmente a variedade *Green*) devem ser utilizadas em revestimentos de ambientes internos, ou seja, fontes de calor (o sol, no caso da utilização em revestimentos externos) podem acelerar o processo de modificação das cores destes materiais em função da presença de minerais ferro-magnesianos e, principalmente, do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que são passíveis de oxidação.

O trabalho, como um todo, mostrou alternativas para compreender e para realizar a quantificação das modificações estéticas sofridas pelas rochas quando submetidas a

solicitações físicas e químicas agressivas. Importantes sugestões ligadas ao uso destes materiais puderam ser dadas a partir dos dados obtidos.

Os métodos experimentais utilizados nesta tese podem evoluir para projetos mais complexos que auxiliarão na determinação dos graus de alteração e descaracterização superficiais das rochas ornamentais através da análise de imagens.

## CAPÍTULO 8

### 8.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIRES-BARROS, L. **Experiments on thermal fatigue of non-igneous rocks.** Engineering Geology, Vol. 11. 227-238p. 1977.
- AIRES-BARROS, L. MAURÍCIO, A. M.; FIGUEIREDO, C. A. **Aplicação do perfilômetro de linhas à alteração e alterabilidade de rochas ornamentais carbonatadas.** Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral Geol., Universidade de Coimbra, nº 122, 67-80p. 1991b.
- AIRES-BARROS, L. MAURÍCIO, A. M.; FIGUEIREDO, C. A. **Definição de um índice de alterabilidade de rochas por aplicação de métodos de análise de imagem baseados na morfologia matemática binária.** Geociências, Revista Universidade de Aveiro, vol. 5, fasc. 1.2. 95-102p. 1991a.
- AIRES-BARROS, L. MAURÍCIO, A. M.; FIGUEIREDO, C. A. **Experimental correlations between alterability indexes obtained by laboratorial ageing tests and by image analysis.** In: La Détérioration des matériaux de construction. Colloque International, International Symposium La Rochelle. 199-208p. La Rochelle – France, 1991c.
- AIRES-BARROS, L.; GRAÇA, R. C.; VELEZ, A. **Dry and wet laboratory tests and thermal fatigue of rocks.** Engineering Geology, Vol. 9. 249-265p. 1975.
- ALKIMIN, F. F.; PEDROSA-SOARES, A. C.; NOCE, C. M.; CRUZ, S. C. P. **Sobre a evolução tectônica do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental.** Geonomos, Vol. 15 (1), 24-43p. 2007.
- ALMEIDA, F.F.M. **Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida.** Organizadores: Virginia Mantesso-Neto, Andre Bartoreli, Celso Dal Ré Carneiro, Benjamin Bley de Brito-Neves. p.211, 2004.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12042: Materiais inorgânicos. Determinação do desgaste por abrasão.** Rio de Janeiro, 1992. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13818 (Anexo H) Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio: Determinação da resistência ao ataque químico.** Rio de Janeiro, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15844. Rochas para revestimento – Requisitos para granitos.** Rio de Janeiro, 2010. 6p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15845. Rochas para revestimento – Métodos de ensaio.** Rio de Janeiro, 2010a. 32p.
- BARTLETT, W. H. C. **Experiments on the expansion and contraction of building stone.** American Journal of Science and Arts. V.22, p.136, 1832.
- BAYKAN, N. A.; YILMAZ, N. KANSUN, G. Case study in effects of color spaces for mineral identification. Scientific research and essays, v. 5, nº 11, 1243-1253p, 2010.
- BROWN, G. O. **Henry Darcy and the making of a Law.** Water resources research, v. 38, nº 7, 12p. 2002.
- CAMPELLO, M.S. **Técnicas de processamento digital de imagens com aplicação no setor das rochas ornamentais.** Tese de doutorado. Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 165p., 2006.
- CAMPELLO, M.S., BRUNO, R., COSTA, A.G., MOURA, A.C. **Proposta de classificação das rochas ornamentais com base em parâmetros estéticos.** Ann. 1st International Congress of Dimension Stones (ICIRO), Guarapari (ES), CD. 2005a.
- CAMPELLO, M.S., COSTA, A.G. **Desenvolvimento de metodologia para o emprego de Quantikov – software analisador de imagens, na determinação da análise modal tipos pétreos com valor comercial.** Bol. Res. Simpósio Regional de Geologia de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), CD. 2003.
- CAMPELLO, M.S., COSTA, A.G., MOURA, A.C., FREITAS, C.R., PINTO, L.M. **Técnica de processamento digital de imagens para correlação entre a forma dos grãos e característica tecnológica de granitos ornamentais.** Boletim de Resumos de 9º Simpósio Regional de Geologia do Sudeste, 13º Simpósio Regional de Geologia de Minas Gerais, Niterói (RJ), CD, 2005b.
- CEN199X. Comité Européen de Normalisation. **Methods of test for natural Stone part XI, accelerated decay test by temperature, humidity and sulphur dioxidium.** Europäische Norm. 7p. 1995.

- COHEN, Jacob. **Statistical power analysis for the behavioral sciences**. Hillsdale, NJ, Erlbaum, 1988.
- COSTA D.; DELGADO, R. J. **Assesment of colour changes due to treatment products in heterochromatic Stones**. Workshop on degradation and conservation of granitic rocks in monuments, Santiago de Compostela, 10p., 1994b.
- COSTA, D.; DELGADO, R. J. **Medições colorimétricas em rochas heterocromáticas**. Internal report 89/94, 1994a.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. **Geologia da Folha de Mantena - SE.24-Y-A-VI - Programa Geologia do Brasil - nota explicativa da folha Mantena**. Escala 1:100.000. Brasília, 2007a.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. **Geologia da Folha de Mantena - SE.24-Y-A-VI - Programa Geologia do Brasil – mapa geológico da folha Mantena**. Escala 1:100.000. Brasília, 2007b.
- DANCEY, C. e REIDY, J. **Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows**. Porto Alegre, Artmed, 2006.
- DARCY, H. **Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon, Dalmont, Paris**, 1856.
- EXCEL. Microsoft office – Excel. **Função Pearson**. Disponível em: <https://support.office.com/pt-br/article/PEARSON-Fun%C3%A7%C3%A3o-PEARSON-0c3e30fc-e5af-49c4-808a-3ef66e034c18?ui=pt-BR&rs=pt-BR&ad=BR>. Acesso em: 15 de outubro de 2013.
- FIGUEIREDO, C. A. M.; FIGUEIREDO, P.; AIRES-BARROS, L.; PINA, P.; RAMOS, V. **Texture analysis of images taken from artificially aged Stones: a statistical and structural approach**. In: Restoration of Buildings and Monuments. An international Journal. Vol. 11, Nº 4, 235-245p.2005.
- FIGUEIREDO, P.; FIGUEIREDO, C. A.; AIRES-BARROS, L.; FLAMBÓ, A. **Contribuição para o estudo cromático das rochas da capela do Palácio da Bemposta**. Proelium, Revista da Academia Militar. VI série, nº1 , 168-178p., 2004.
- FRASCÁ, M. H. B. O.; YAMAMOTO, J. K. **Ageing tests for dimension Stone – experimental studies of granitic rocks from Brazil**. The Geological Society of London, Paper 224, IAEG, 9p. 2006.
- GOKAY, M. K.; GUNDOGDU, I. B. **Color identification of some Turkish marbles**. Construction and Building Materials. Vol. 22, 1342–1349p. 2008.
- GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital Image Processing**. 716p. 1993.

- GONZALEZ, R. F. **Effects of consolidates and water repellents on the colour of the granite rock of the aqueduct of Segovia (Spain)**. In: Degradation and conservation of granitic rocks in monuments. Protection and Conservation of European cultural heritage. Research report N° 5.435-440p. Brussels, 1996.
- GRIGGS, D. T. **The factor of fatigue in rock exfoliation**. the Journal of Geology, v. 44, p.783-796, 1936.
- GROSSI, C.; HUNT, B.; SMART, S. **Urban pollution and stone decay**. Natural Stone Specialist. Vol. 34, n° 7, pp22-32, 1999.
- HERAS, M. G. **Procesos y formas de deterioro térmico em piedra natural Del patrimônio arquitectónico**. Tesis Doctoral. Instituto de Geología Económica Del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y 1ª Universidad Complutense de Madrid. 339p. 2005.
- HIEDELBERG. Heidelberg Druckmaschinen A. G. **User guide: Colorimetry and spectrophotometry**. Disponível em: [http://www.heidelberg.com/corp/www/binaries/bin/files/dotcom/en/prinect/user\\_guide\\_colorimetry\\_en.pdf](http://www.heidelberg.com/corp/www/binaries/bin/files/dotcom/en/prinect/user_guide_colorimetry_en.pdf). Acesso em: 08.06.2014.
- HUNT, B. **Discoloration. Out the problem**. Natural Stone Specialist, 4p., 1996.
- HUNTERLAB. **Insigh on Color. Applications Note**. Vol. 8, n° 7.4p. 2008.
- IÑIGO, A. C.; VICENTE-TAVERA, S.; RIVES, V.; VICENTE, M.A. **Color changes in the surface of granitic materials and/or water repellent Treatments**. Color research and application, 9p, 1996.
- KASAHARA, M.; TAKAHASHI, K. **Experimental studies on aerosol particle formation by sulfur dioxide**. Atmospheric Environment, Vol. 10. Pp. 475-486. Great Britain, 1976.
- LIMA, M. A. B.; ARTUR, A. C.; NOGUEIRA NETO, J. A.; FIGUEIREDO, E. R. H.; GALINDO, A. C. **Relação entre condutividade térmica e parâmetros físicos dos gnaisses Casablanca, Juparaná Delicato e Giallo Falésia (Ceará – Brasil)**. Revista Brasileira de Geociências. Vol. 40(1), 111-124p., 2010.
- LOPES, J. M. B. **Cor e Luz**. Texto elaborado para a disciplina de Computação Gráfica. Licenciatura em Engenharia Informática de Computadores. Instituto Superior Técnico – IST, Lisboa, Portugal, 47 p. 2013.
- MARQUES FILHO, O.; VIEIRA NETO, H. **Processamento Digital de Imagens**. Rio de Janeiro: Brasport, 331p., 1999.
- MARSHAK, S.; ALKIMI, F. F.; WHITTINGTON, A.; PEDROSA-SOARES, A. C. **Extensional collapse in the Neoproterozoic Araçuaí orogen, eastern Brazil: a setting**

- for reactivation of asymmetric crenulation cleavage.** Journal of Structural Geology, Vol. 28, 129-147p. 2006.
- MARTINS, V. T. de S.; TEIXEIRA, W.; NOCE, C. M.; PEDROSA-SOARES, A. C. **Sr and Nd Characteristics of Brasiliano/Pan-African Granitoid Plutons of the Araçuaí Orogen, Southeastern Brazil: Tectonic Implications.** Godwana Research, Vol. 7 (1), 75-89p., 2004.
- MASSA, V.; VENCHIARUTTI, D.; ZEZZA, U.; MASSARA, E. P. **Misure colorimetriche sul marmo di Candoglia e altre pietre utilizzate nella Certosa di Pavia.**Brescia, Italy. 319-324p. 1990.
- MCGRAW, R. **Condensation Nuclei Production from Sulfur Dioxide Photo-oxidation In Air.**Journal of. Physical Chemistry.Vol. 86, 2750-2752p., 1982.
- MOTOKI A., VARGAS T., PEIXOTO J.L.N. **Análise quantitativa das cores de feldspato alcalino, nefelina e sodalita em rochas ornamentais.** Mineração Metarurgia. nº 554, v. 06, 14-30p., 2000.
- MOTOKI, A., NEVES, J.L.P., VARGAS, T. **Digital specification of whole-rock and spot colours of Mármore Bege Bahia, a Brazilian light yellow limestone of breccias texture.**Ann. 1st International Congress of Dimension Stones, Guarapari (ES), CD, 6p. 2005a.
- MOTOKI, A., NEVES, J.L.P., VARGAS, T. **Quantitative colour analyses using digital specification technique for Mármore Bege Bahia, a representative Brazilian ornamental limestone of breccia-like texture.**Revista Escola de Minas, Ouro Preto (MG), 58-2: 113-120. 2005b.
- MOTOKI, A., VARGAS, T., NEVES, J.L.P., ZUCCO, L.L. **Pietre naturali classificate per colori, una técnica de misurazione quantitativa del colore per rocce ornamentali e semi-ornamentali, utilizzando scanner e computer.**L'Informatore del Marmistas, nº 493, 6-16p., 2003b.
- MOTOKI, A., VARGAS, T., NEVES, J.L.P., ZUCCO, L.L. **Quantitative analyses of rock and mineral surface color for ornamental and semi-ornamental rocks using image scanner.**Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences, nº 32, v. 1, 12-22p., 2003a.
- MOTOKI, A., ZUCCO, L.L. **Colour specification for ornamental rocks using image scanner: its technical challenge, on-going development, further innovation, and application.** Ann. 1st International Congress of Dimension Stones (ICIRO), Guarapari (ES), CD, 6p. 2005d.

- MOTOKI, A., ZUCCO, L.L., FREITAS, A. **Ornamental and artistic applications of Basalt, an attractive variation of porphyry of south-most Brazil, with special attention of its colour variation.** Ann. 1st International Congress of Dimension Stones, Guarapari (ES), CD, 6p.2005c.
- MOTOKI, A.; VARGAS, T.; ZUCCO, L. L.; NEVES, J. L. P.; CARIO, F. D.; MOTOKI, K. F. **Captura direta de imagens macroscópicas de rochas via scanner.** Mineração e Metalurgia, v. 552, p. 25-30, 1999.
- MOTOKI, A.; PETRAKIS, G. H.; SICHEL, S. E.; AIRES, J. R..**New method of semi-automatic analyses for phenocrysts of porphyritic rocks based on quantitative digital colour specification technique.**Revista Escola de Minas, Ouro Preto, nº 60, v. 1, 13-20p., 2007.
- MOTOKI, A.; PETRAKIS, G. H.; SICHEL, S. E.; AIRES, J. R.; **Método para análises modais semi-automáticas de fenocristais grandes com o auxílio da técnica da especificação quantitativa de cores.** In: Congresso Brasileiro de Geologia, 43, Aracajú. Resumo Expandido. Sociedade Brasileira de Geologia, em CD-ROM. 2006b.
- MOTOKI, A.; VARGAS, T.; NEVES, J. L. P.; CARIO, F. D.; DIAS, D. L. **Análise quantitativa das cores de rochas ornamentais por meio de captura direta de imagens via scanner.** Painel. UERJ, Rio de Janeiro.*Bol. Res. 7º Simp. Geol. Sudeste*, 182. 2001.
- MOTOKI, A.; ZUCCO, L. L.; SICHEL, S. E.; AIRES, J. R. ; PETRAKIS, G. H. **Desenvolvimento da técnica para especificação de cores e a nova nomenclatura para classificação de rochas ornamentais com base nas cores medidas.** São Paulo, UNESP, Geociências, vol. 25, nº 4, 403-415p., 2006a.
- MOTOKI, A.; ZUCCO, L. L.; VARGAS, T.; SICHEL, S. E.; NEVES, J. L. P.; AIRES, J. R. **Especificação digital de cores com o auxílio de scanner e computador e classificação quantitativa de rocha ornamentais com objetivo de controle de qualidade de alta precisão por meio de parâmetros de cores físicas.** II Simpósio Brasileiro de Geofísica. Natal – RN. 6p. 2006c.
- MOURA, M. M.; COSTA, A. G.; MOURA, A. C. M.; TOLENTINO, M. M. A. **O uso de sistema de informação geográfica para o controle de patologias em rochas de monumentos: estudo de caso da edificação histórica na cidade de Serr, Minas Gerais, Brasil.** XIII CONFIBSIG – Conferência Iberoamericana de Sistemas de información Geográfica. Toluca, México, 15p., 2011.

- NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH). U.S. Department of health and Human Services. **ImageJ Software** (2014a). Disponível em: <http://imagej.nih.gov/ij/index.html>. Acesso em: 14.04.2014.
- NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH). U.S. Department of health and Human Services. **Image Correlator Plugin** (2014b). Disponível em: [http://imagej.nih.gov/ij/plugins/image\\_correlator.html](http://imagej.nih.gov/ij/plugins/image_correlator.html). Acesso em: 14.04.2014.
- NOCE, C. M.; PEDROSA-SOARES, A. C.; SILVA, L. C. da; ARMSTRONG, R.; PIUZANA, D. **Evolution of polycyclic basement complexes in the Araçuaí Orogen, based on U-Pb SHRIMP data: Implications for Brazil- Africa links in Paleoproterozoic time**. Precambrian Research, Vol. 159, 60-78p. 2007.
- PEDROSA-SOARES, A. C. et al. **Orógeno Araçuaí: estágio atual do conhecimento Geotectônico**. Simpósio Cráton do São Francisco. Salvador. Anais... Salvador: SBG, 2005.
- PEDROSA-SOARES, A. C.; CASTAÑEDA, C.; QUEIROGA, C.; GRADIM, C.; BELÉM, J.; RONCATO, J.; NOVO, T.; DIAS, P.; GRADIM, D.; MEDEIROS, S.; JACOBSON, T.; BABINSKI, M.; VIEIRA, V. **Magmatismo e tectônica do Orógeno Araçuaí no extremo Leste de Minas e Norte do Espírito Santo (18°-19°S, 41°-40°30'W)**. Geonomos, Vol. 14 (1, 2), 97-111p., 2006.
- PEDROSA-SOARES, A. C.; NOCE, C. M.; ALKIMIM, F. F.; SILVA, L. C. da; BABINSKI, M.; CORDANI, U.; CASTAÑEDA, C. **Orógeno Araçuaí: Síntese do Conhecimento 30 anos após Almeida 1977**. Geonomos, Vol. 15(1), 1-16p. 2007.
- PEDROSA-SOARES, A. C.; NOCE, C. M.; VIDAL, Ph.; MONTEIRO, R. L. B. P.; LEONARDOS, O. H. **Towards a new tectonic model for the Late Proterozoic Araçuaí (SE Brazil) – West Congolian (SW Africa) Belt**. Journal of South American Science, Vol. 6 (1/2), 33-47p. 1992.
- PEDROSA-SOARES, A. C.; NOCE, C. M.; Wiedemann, C. M.; PINTO, C. P. **The Araçuaí-West-Congo Orogen in Brazil: an overview of a confined orogen formed during Gondwanaland assembly**. Precambrian Research, Vol. 110, 307-323p. 2001.
- PMI Porous Materials Inc. Gas Permeameter. User's Manual. Version 6.0.61 p. 1996.
- POULI, P.; FOTAKIS, C.; HERMOSIN, B.; SAIZ-JIMENEZ, C.; DOMINGO, C.; OUJJA, M.; CASTILLEJO, M. **The laser-induced discoloration of stonework: a comparative study on its origins and remedies**. Spectrochimica acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy. N°71, 932-945p. 2010.
- RICHTER, D.; SIMMONS, G. **Thermal Expansion Behavior of Igneous Rocks**. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. e Geomech. Abstr. V. 11, 403-411p., 1974.

- RONCATO JÚNIOR, J. G. **As Suítes Graníticas Tipo-S do norte do Espírito Santo na região das Folhas Ecoporanga, Mantena, Montanha e Nova Venécia**. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Geociências, 2009.
- SANTINI, A. P. I. **Manual de rochas ornamentais para arquitetos**. Tese de doutorado, IGCE, UNESP, Rio Claro – SP, 318p., 2001.
- SETHI, D. S. **Photo-Oxidation of Sulfur Dioxide**. *Journal of the Air Pollution Control Association*.21:7, 418-420p., 1971.
- SHARMA, G. RODRÍGUEZ-PARDO, C. E. **The Dark side of CIELAB**. Color Imaging XVII: Displaying, Processing, Hardcopy, and Applications. SPIE-ISET Electronic Imaging, v. 8292, 10p., 2012.
- SIMÃO, J. A. R. S. **Rochas ígneas como pedra ornamental – Causas, condicionantes e mecanismos de alteração. Implicações tecnológicas**. Dissertação. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, Portugal, 202p. 2003.
- SIMÃO, J. A. R. S.; CARVALHO, C.; MOURA, A. C. **Factor de qualidade em rochas ornamentais com base em ensaios mecânicos e envelhecimento artificial**. Geotecnia, Laboratório Nacional de Energia e Geologia – LNEG, Portugal, 13p., 2010.
- SOUZA, A. **Coefficiente de Correlação de Pearson**. Mestrado em Gestão (MBA). Departamento de Matemática da Universidade dos Açores. Portugal (2008).
- SOUZA, J. C.; ROLIM FILHO, J. L.; BARROS, M. L. S. C.; LIRA, B. B.; SILVA, S. A.; RIECK, F. E. Análise colorimétrica de rochas ornamentais. *Estudos Geológicos*, v. 18 (1), 10p. 2008.
- STEFANI, C.; BRUNETAUD, X.; JANVIER-BADOS, S.; BECK, K.; LUCA, L.; AL-MUKHTAR, M. **Developing a toolkit for mapping and displaying stone alteration on a web-based documentation platform**. EM-Consulte, Elsevier, 9p., 2013.
- TAKAHASHI, K.; KASAHARA, M.; ITOH, M. **A kinetic model of sulfuric acid aerosol formation from photochemical oxidation of sulfur dioxide vapor**. *Aerosol Science*, Vol. 6, 45-55p. 1975a.
- TAKAHASHI, K.; KASAHARA, M.; ITOH, M. **A kinetic model of sulfuric acid aerosol formation from photochemical oxidation of sulfur dioxide vapor**. Note, Correspondence. *Aerosol Science*, Vol. 6, 483-485p. 1975b.
- TOROK, A.; HAJPAL, M. **Effect of temperature changes on the mineralogy and physical properties of sandstones. A laboratory study**. *Restoration of Buildings and Monuments*, v. 11, nº 4. P. 1-8, 2005.

- TORQUATO, M. F. B.; TORQUATO, J. R. F.; FIGUEIREDO, C. A. M.; NOGUEIRA NETO, J. A. N. **Estudo dos granitos cearenses “Vermelho Filomena, Meruoca Clássico e Verde Ceará” por análise digital de imagem em câmara com atmosfera satura em SO<sub>2</sub>**. Geonomos. Vol. 16, nº 2, 51-52p., 2008.
- TRATEBAS, A. M.; CERVENY, N. V.; DORN, R. I. **The effects of iron on rock art: microscopic evidence reveals the importance of weathering rinds**. Physical Geography, v. 25, nº 4, p. 313-333. 2004.
- UMURANI, C.; GANESAN, L. RADHAKRISHNAN, S. **Combined statistical and structural approach for unsupervised texture classification**. International Journal of Imaging and Engineering (IJISE) 4 p, 2008.
- VAZQUEZ, M. A.; GALÁN, E.; GUERRERO, M. A.; ORTIZ, P. **Digital image processing of weathered stone caused by efflorescences: A tool for mapping and evaluation of stone decay**. Construction and Building Materials. Vol. 25, 1603–1611p., 2011.
- WEBMINERAL. Albite. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Albite.shtml#.VXDtZM9Viko>. Acesso em: 04 de Junho de 2015. 2015a.
- WEBMINERAL. Almandine. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Almandine.shtml#.VXDlJc9Viko>. Acesso em: 04 de Junho de 2015. 2015b.
- WEBMINERAL. Biotite. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Biotite.shtml#.VXDtlM9Viko>. Acesso em: 04 de Junho de 2015. 2015c.
- WEBMINERAL. Hypersthene. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Hypersthene.shtml#.VXDt-89Viko>. Acesso em: 04 de Junho de 2015. 2015d.
- WEBMINERAL. Orthoclase. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Orthoclase.shtml#.VXD1pc9Viko>. Acesso em: 04 de Junho de 2015. 2015e.
- WEBMINERAL. Quartz. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Quartz.shtml#.VXDkwc9Viko>. Acesso em: 04 de Junho de 2015. 2015f.
- WIKIPÉDIA. Hidróxido de Ferro. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido\\_de\\_ferro\\_\(II\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_ferro_(II)). Consultado em: 01 de Fevereiro de 2015.

- WINKLER, E.M., 1997. **Stone in architecture : properties, durability**. Springer-Verlag, Berlin ; New York, xvi, 313 pp.
- X-RITE. **A guide to understanding color communication**. X-Rite, Incorporated. Disponível em: [http://www.xrite.com/documents/literature/en/L10-001\\_Understand\\_Color\\_en.pdf](http://www.xrite.com/documents/literature/en/L10-001_Understand_Color_en.pdf). Acesso em: 10 de setembro de 2013.
- YATSU, E., 1988. **The nature of weathering: an introduction**. Sozosha : Overseas distributor Maruzen Co., Tokyo, xiii, 624 pp.
- ZEZZA, U. **Non-destructive colour parameters applied to provenance studies of archaeological mediterranean white marbles**. Actes de la IV Conference Internationale, Bordeaux France. ASMOSIA. 6p., 1995a.
- ZEZZA, U.; MASSA, V.; PALAZZI, S. **Withness index characterization for greek marbles**. Actes de la IV Conference Internationale, Bordeaux France. ASMOSIA. 7p., 1995b.

# **ANEXOS**

# **ANEXO I**

**DIGITALIZAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA DO ENVELHECIMENTO  
ACCELERADO EM CÂMARA COM ATMOSFERA SATURADA EM SO<sub>2</sub>:  
“COLORIMETRIA”**