



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE QUÍMICA**

**LUCAS FONTENELE AMORIM**

**ESTUDO DA ROTA REATIVA DO “GRANITO” VERDE CEARÁ POR  
LIXIVIAÇÃO COM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO**

**FORTALEZA**

**2017**

**LUCAS FONTENELE AMORIM**

**ESTUDO DA ROTA REATIVA DO “GRANITO” VERDE CEARÁ POR  
LIXIVIAÇÃO COM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial. Local do estágio: Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará.

Orientadora Didático-Pedagógico: Prof. Dra. Helena Becker.

Orientadora Profissional: Ma. Solange Maria Bastos Girão.

FORTALEZA  
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A544e Amorim, Lucas Fontenele.  
Estudo da rota reativa do "granito"verde Ceará por lixiviação com solução de ácido sulfúrico / Lucas Fontenele Amorim. – 2017.  
42 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Helena Becker.

Coorientação: Profa. Ma. Solange Maria Bastos Girão.

1. Rochas ornamentais. 2. Lixiviação. 3. Chuva ácida. 4. Verde Ceará. I. Título.

CDD 540

---

LUCAS FONTENELE AMORIM

ESTUDO DA ROTA REATIVA DO “GRANITO” VERDE CEARÁ POR LIXIVIAÇÃO  
ÁCIDA COM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Helena Becker (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará

---

Ma. Solange Maria Bastos Girão (Co-orientadora)  
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará

---

Dra. Ely Brasil de Arruda Luna Cavalcanti  
Universidade Federal do Ceará

A Deus, por me proporcionar força e vontade de vencer, e aos meus pais Rogério e Socorro.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre me acompanhar, iluminando os meus passos ao longo dessa vida e por sempre me guiar pelo melhor caminho até aqui.

Aos meus pais, Rogério e Socorro que são meus exemplos de vida, pelo amor, pela dedicação, a tudo que me ensinaram, por terem me dado à oportunidade de estudar e não desistir dos meus sonhos. Pai e Mãe, obrigado por tudo.

A todos os alunos, professores e técnicos do curso de Química da Universidade Estadual do Vale do Acaraú, onde eu dei partida na minha longa estrada para chegar até aqui, em especial a minha grande e fiel amiga para todas as horas, Raelle; ao meu primeiro orientador de pesquisa científica, o Prof. Dr. Paulo Nogueira Bandeira; e à minha companheira de laboratório, Carliane.

Aos meus amigos do Laboratório Núcleo de Águas (LANAGUA), Nataniela, Yohanna, Crisiana, Maxwell e Katia que sempre me deram conselhos e apoio para seguir em frente e sempre tornaram tudo mais fácil.

Aos amigos do LAT e do LABPOA, Juliene, Rouse, Pablo, André Gadelha, Victor, Carla, Giselle, Ari, Raquel e em especial ao Diego por me incluir na sua pesquisa de doutorado, sempre me orientar mesmo à distância, pelo incentivo, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela orientação, pela oportunidade de aprendizado em seus laboratórios e na sala de aula, pelo profissionalismo e pela competência.

Aos meus amigos que trabalharam comigo na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará, Andrea, Iasmyn, Diones, Luzia e Wollker, em especial a Ma. Solange, que se disponibilizou a coorientar o desenvolvimento deste trabalho, pelas descontrações e apoio.

À Profa. Dra. Helena Becker, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, por sempre esclarecer minhas dúvidas, pelo profissionalismo e pela paciência.

À Dra. Ely Brasil de Arruda Luna Cavalcanti, por me incluir na sua pesquisa de pós-doutorado, pelo apoio, por acreditar em mim, pela amizade e pela paciência.

Aos meus amigos que conquistei ao longo da graduação, Connie, Camila, Romézio, Luciana, Rudson, Larissa, Mayara, Hanna, Agda, Clara, Glória, Lucas Fonseca, Pedro, Luan, e à minha queridíssima Ana Letícia, pelo apoio e companheirismo, pelos momentos de estudo, e pelas descontrações.

À Fundação Cearense de Amparo à pesquisa (FUNCAP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao desenvolvimento científico.

“A vida é um experimento, a toda hora, a todo momento.”

## RESUMO

Um estudo feito com o “granito” Verde Ceará como rocha ornamental de revestimento quanto aos aspectos físico-químicos deste frente a um ensaio de alterabilidade utilizando uma solução de ácido sulfúrico com pH inicial igual a 3,00 durante 12 ciclos de 15 dias cada visando simular a “chuva ácida” que ocorre em locais urbanos e industriais. Foram adotadas normas da ABNT (com algumas adaptações) para avaliação do grau de desintegração desta rocha ornamental, envolvendo os parâmetros: peso seco, peso úmido e peso saturado após cada ciclo, bem como, medidas de pH, condutividade e concentração dos metais solúveis nas soluções residuais dos ciclos. Petrograficamente o Verde Ceará é um gnaisse enderbítico. A resposta aos ensaios tecnológicos mostra que o Verde Ceará apresentou boa resistência física interna à lixiviação com a solução de ácido sulfúrico, no entanto, manifestou deposições basicamente de óxidos e/ou hidróxidos de ferro sobre toda a superfície da rocha promovendo uma alteração colorimétrica bem acentuada sendo inclusive visualizada sem o uso de nenhum instrumento. No contexto geral, não recomenda-se a exposição desta rocha a soluções ácidas, levando em consideração a modificação da sua cor natural, que é um fator determinante de comercialização.

**Palavras-chave:** Rocha ornamental. Revestimento. Alterabilidade. Granito.



## ABSTRACT

A study done with the Verde Ceará “granite” as an ornamental coating rock regarding its physical-chemical aspects in front of an alterability essay using a sulfuric acid solution with a pH initial value of 3,00 during 12 cycles of 15 days each, to simulate the acid rain that occurs in urban and industrial areas. The ABNT rules were used (with a few adaptations) for the evaluation of the disintegration degree of this ornamental rock, involving the parameters: dry weight, wet weight, and the saturated weight after each cycle, as well as, pH measures, conductivity, and concentration of the metals soluble in the residual solutions of the cycles. Petrographically, the Verde Ceará is an enderbitic gneiss. The response to the technological essays shows that the Verde Ceará presented a good internal physical resistance to leaching with the sulfuric acid solution, however, presented depositions of, basically, oxides and/or iron hydroxides over all the surface of the rock, leading to a significant colorimetric alteration, which can be easily visualized with no use of any instrument. In the general context, the exposal of this rock to acid solutions is not recommended, taking in consideration the modification of it's natural color, which is a determining factor of commercialization.

**Keywords:** Ornamental Rock. Coating. Alterability. Granite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Localização da pedreira do “granito” Verde Ceará.....	21
Figura 02 – Ensaio de alterabilidade .....	28
Figura 03 – Resultado visual do ensaio de alterabilidade após 180 dias.....	32
Figura 04 – Deposição de substâncias ferrosas no recipiente de polipropileno após 180 dias.	33
Gráfico 01 – Evolução do valor da produção de rochas ornamentares comercializada bruta e beneficiada entre 2010 – 2015.....	19
Gráfico 02 – Quantidade da produção mineral comercializada entre 2010 – 2015 .....	20
Gráfico 03 – Proporção mineralógica dos constituintes do “granito” Verde Ceara.....	22
Gráfico 04 – Valores de pH das soluções residuais do ensaio de alterabilidade.....	34
Gráfico 05 – Valores de condutividade das soluções residuais do ensaio de alterabilidade ....	36
Gráfico 06 – Concentração (1 – 20 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade .....	36
Gráfico 07 – Concentração (10 – 200 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade .....	37
Gráfico 08 – Concentração (100 – 1500 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade .....	37
Gráfico 09 – Concentração (2000 – 25000 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade .....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Produção de rochas ornamentais - dados mundiais de 2013. ....	18
Tabela 02 – Composição química dos minerais constituintes do Verde Ceará.....	23
Tabela 03 – Variação dos parâmetros da análise de índices físicos durante o ensaio de alterabilidade.....	31

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 ROCHAS ORNAMENTAIS.....	16
3.1.1 <i>CONCEITO</i> .....	16
3.1.2 <i>HISTÓRIO</i> .....	16
3.1.3 <i>MERCADO DE ROCHAS ORNAMENTAIS</i> .....	17
3.2 LOCALIZAÇÃO DA PEDREIRA DO VERDE CEARÁ .....	20
3.3 CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO VERDE CEARÁ.....	22
3.3.1 <i>COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS CONSTITUINTES</i> .....	22
3.4 ALTERAÇÃO/ALTERABILIDADE DOS MINERAIS .....	23
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>25</b>
4.1 INSTRUMENTAÇÃO .....	25
4.2 REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS .....	25
4.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	26
4.4 ÍNDICES FÍSICOS.....	26
4.5 ÍNDICES PETROGRÁFICOS.....	27
4.6 PREPARAÇÃO DO REAGENTE (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	28
4.7 ENSAIO DE ALTERABILIDADE POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA .....	28
4.8 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE DA SOLUÇÃO RESIDUAL.....	29
4.9 ANÁLISE DO PH DA SOLUÇÃO RESIDUAL.....	29
4.10 ANÁLISE DOS METAIS SOLÚVEIS NA SOLUÇÃO RESIDUAL.....	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>

5.1 ÍNDICES PETROGRÁFICOS.....	30
5.2 ÍNDICES FÍSICOS.....	30
5.3 ENSAIO DE ALTERABILIDADE POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA .....	32
5.4 ANÁLISE DO PH DA SOLUÇÃO RESIDUAL.....	34
5.5 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE DA SOLUÇÃO RESIDUAL.....	35
5.6 ANÁLISE DOS METAIS SOLÚVEIS NA SOLUÇÃO RESIDUAL.....	36
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em todas as fases da história das civilizações, desde os primórdios, o homem utiliza-se da rocha nas mais diferentes finalidades, como na confecção de utensílios domésticos, na fabricação de armas para caça e guerra, e também como objetos sagrados; destacando-se ainda como material na construção civil, exercendo inicialmente a função estrutural, de defesa da cidade e de alvenaria nos diversos tipos de edificações (ALENCAR, 2013).

A rocha beneficiou não só a evolução da arquitetura, como também contribuiu com o crescimento cultural e socioeconômico dos povos graças a sua durabilidade, servindo como registro dessa evolução no decorrer do tempo. Pode-se apontar como exemplos: as pirâmides do Egito Antigo local de sepultura dos faraós, o Coliseu (Itália) erguido pelo império romano para espetáculos públicos, e o Stonehenge (Inglaterra) elaborado para eventos fúnebres. Não é sem motivo que o homem escolheu esse material para construir estruturas e templos com objetivos religiosos ou funerários, de forma a pendurarem muito além da própria vida e até da civilização (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Com a ampliação das técnicas e da variedade de materiais de construção, ao longo do tempo, essas funções foram suplantadas pela de revestimento tanto de pisos e paredes como de fachadas, além de também construírem elementos funcionais (tampos de pias e balcões) ou ornamentais (arte estatutuária e funerária) (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

As rochas chamadas “ornamentais” são aquelas submetidas ao polimento, utilizadas como material de revestimento de paredes e pisos (interno e externo), na fachada de edifícios, e podem ser agrupadas em duas grandes categorias:

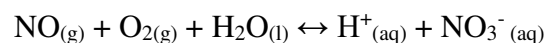
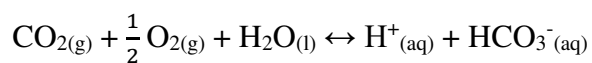
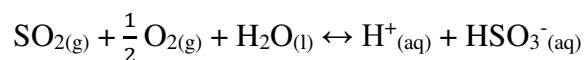
- “Granitos”: são as rochas silicáticas (ígneas e metamórficas), com mineralogia principal definida à base de feldspato e quartzo, ou seja, rochas com dureza elevada;
- “Mármore”: são as rochas carbonáticas, tanto de origem metamórfica (mármore) ou sedimentar (calcário), cuja composição primária são os carbonatos, são chamadas costumeiramente de rochas “moles” devido sua baixa dureza.

O padrão estético definido pela cor, textura e estrutura da rocha o qual é derivado do seu modo de formação, dos seus constituintes mineralógicos, e da maneira como esses

minerais se organizam impondo determinados padrões de orientações ou deformações ao longo de sua história, constitui o fator preponderante na comercialização e utilização dos produtos derivados desses materiais (TORQUATO, 2004).

As rochas ornamentais utilizadas para revestimento são submetidas a diversos tipos de solicitações desde a sua extração, passando pelo beneficiamento, até a sua aplicação e, principalmente, o seu uso. Estas solicitações são causadas, sobretudo pela ação das intempéries, pela poluição ambiental, pelo ataque de produtos de limpeza e outros líquidos agressivos, pelo desgaste abrasivo, pelo impacto com outros corpos, etc (ALENCAR, 2013).

O avanço tecnológico do século XX propiciou aumento excessivo da poluição especialmente em áreas urbanas e industrializadas. A poluição proveniente da queima de combustíveis fósseis gera compostos gasosos de enxofre, de nitrogênio e de carbono que em contato com o gás oxigênio e a umidade do ar sofrem hidrólise e geram substâncias ácidas, as quais ocasionam a chamada “chuva ácida”, de acordo com as seguintes equações químicas:



A ação dessas substâncias isoladamente ou em conjunto pode provocar a deterioração da superfície exposta de rochas ornamentais de revestimento externo, por meio de reações químicas que modificam o seu aspecto estético (perda de brilho e perda de cor ou manchamentos) até sua danificação (esfoliações, escamações, quebras etc) (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Projetos arquitetônicos sem o correto conhecimento dos materiais rochosos selecionados e, em especial, de suas propriedades, costumam, com relativa frequência, resultar em deteriorações ou patologias diversas devido o emprego das rochas em ambientes inadequados, as práticas construtivas impróprias, a associação de materiais incompatíveis e muitos outros, que geralmente causam prejuízos financeiros (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Tendo em vista as várias aplicações a que os materiais rochosos podem ser submetidos nas obras de engenharia de hoje e do futuro, reveste-se de grande importância o estudo do comportamento deste sob a ação de condições ambientais diversas, para que se possa avaliar as suas resistências face aos fatores exógenos. Para tanto, procura-se simular e controlar em laboratório as variáveis próprias das condições onde estão e/ou serão aplicados visando observar o seu comportamento do ponto de vista da alterabilidade, ou seja, numa escala de vida humana e, portanto, das suas obras de engenharia (TORQUATO, 2004).

Deste modo, este trabalho visa analisar o comportamento do “granito” comercialmente chamado de Verde Ceará frente à presença de uma solução de ácido sulfúrico com  $\text{pH} = 3,00$  durante ciclos de quinze dias, para determinar os seus parâmetros de alterabilidade. Bem como, analisar qualitativamente e quantitativamente o produto de alteração dos minerais constituintes do mesmo.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a durabilidade do “granito” Verde Ceará exposto ao ensaio de alterabilidade acelerada utilizando uma solução aquosa de ácido sulfúrico de pH = 3,00 simulando a chuva ácida.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Estudar o comportamento de deterioração dos minerais constituintes do “granito” Verde Ceará;
- Analisar o pH e a condutividade das soluções residuais dos ciclos do ensaio de alterabilidade;
- Quantificar as substâncias das soluções residuais dos ciclos do ensaio de alterabilidade utilizando espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS);
- Fazer uma rota de reatividade entre os elementos químicos presentes na composição mineralógica antes e após o ensaio de alterabilidade;
- Contribuir na orientação para uma correta especificação deste material pétreo.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Rochas Ornamentais**

#### **3.1.1 *Conceito***

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define rocha ornamental como uma substância rochosa natural que, submetida a diferentes graus de modelamento ou beneficiamento, pode ser utilizada como uma função estética qualquer.

A American Society for Testing and Materials (ASTM), órgão normatizador americano, define “dimension stone” (pedra ornamental) como qualquer material rochoso natural serrado, cortado em chapas e fatiado em placas, com ou sem acabamento mecânico, excluindo produtos acabados baseados em agregados artificialmente constituídos, compostos de fragmentos e pedras moídas e quebradas.

#### **3.1.2 *Histórico***

A utilização da rocha remota possivelmente desde o período Paleolítico, idade da “pedra lascada”, quando os povos utilizavam blocos de rochas para proteger as entradas das cavernas e construir túmulos.

Os Egípcios foram grandes pioneiros na extração e utilização da pedra natural, nas construções de seus monumentos e túmulos faraônicos. Como a construção da Pirâmide Quéops, a maior das pirâmides de Gizé, construída com blocos de calcário.

A seguir aos Egípcios, os Gregos e depois o Império Romano, realizaram obras de grande magnitude em mármore: como o Parthenon, o Templo de Zeus e o Templo de Ártemis com 127 colunas de mármore, todas com 18 metros de altura e 2 metros de diâmetro. A utilização do mármore e do calcário era predominante devido a baixa dureza deste material e, conseqüentemente, sua facilidade em ser extraído e beneficiado. Nessa época, já começava o comércio intensivo de várias rochas extraídas nos três continentes, o transporte era feito por navios. Depois, durante a Idade Média, a humanidade começa a usar uma grande quantidade de

rochas ornamentais para a construção de prédios, palácios, castelos, igrejas, monumentos, esculturas, praças, estradas, viadutos, portos, etc.

A partir do século XIX, com a revolução industrial, a rocha passou a ser menos utilizada, devido a introdução do concreto e do metal nas construções. No século XX, a evolução da tecnologia permitiu a elaboração de chapas de pedra para revestimento. Na década de 1980, a demanda mundial pelo granito – material com grande diversidade cromática e maior resistência que os mármore – se intensificou (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

No Brasil, as principais construções em alvenaria de pedra tiveram início no período colonial introduzidas por portugueses, seu desenvolvimento tecnológico ocorreu somente a partir dos anos 60 do século passado, e só em 1980 começou a se destacar como atividade de mineração.

Na Região Nordeste do Brasil, o desenvolvimento do setor de rochas ornamentais teve um grande impulso na década de 1980 com o surgimento de núcleos estaduais de fomento a essa atividade mineral, tendo em vista o potencial geológico bastante favorável, uma vez que extensas áreas de terrenos cristalinos ocorrem sem a presença de nenhum tipo de cobertura pedológica (TORQUATO, 2004).

Dentre os estados brasileiros, o Ceará com cerca de 75% do seu território constituído por afloramentos de rochas do embasamento cristalino, vem se destacando como um dos grandes produtores de rochas ornamentais. Tais rochas têm tido uma larga aceitação nos mercados nacional e internacional em função de sua boa qualidade e do elevado padrão estético que apresentam (TORQUATO, 2004).

### ***3.1.3 Mercado de Rochas Ornamentais***

O Brasil está entre os cinco maiores produtores mundiais de rochas ornamentais. Empregadas como elemento estrutural de monumentos, na fabricação de concreto e na construção civil. De acordo com a Tabela 01, a produção brasileira atingiu 10,5 Mt em 2013 (+13% em relação a 2012) e foi determinada pela combinação do crescimento do mercado interno e externo. A participação dos granitos e similares correspondeu a cerca de a 49,5% da produção nacional. As transações comerciais na cadeia produtiva de rochas ornamentais estão

estimadas pela Abirochas em 5,5 bilhões de dólares, gerando cerca de 130.000 empregos diretos, em aproximadamente 10.000 empresas (DNPM, 2013).

**Tabela 01** - Produção de rochas ornamentais - dados mundiais de 2013.

Discriminação	Produção (10 <sup>3</sup> t)			
	2011 (e)	2012 (e)	2013 (e)	(%)
<b>Brasil</b>	9.000	9.300	10.500	<b>7,5</b>
China	33.000	36.000	38.000	30,8
Índia	13.250	14.000	17.500	14,2
Turquia	10.000	10.600	11.500	9,3
Irã	8.500	8.500	7.000	5,7
Itália	7.800	7.500	7.250	5,9
Espanha	5.750	5.500	5.250	4,3
Egito	3.500	3.500	3.000	2,4
Portugal	2.750	2.750	2.750	2,2
Outros países (e)	18.050	18.650	21.950	17,8
<b>TOTAL</b>	<b>111.500</b>	<b>116.000</b>	<b>123.500</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Dados mundiais segundo estimativas da *XXIV Rapporto Marmo e Pietrenel Mondo 2013 (XXIV Report Marble and Stones in the World)*, elaborado pelo Dr. Carlo Montani “Relatório 2013”; (1) Produção estimativa da Abirochas (Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais).

A partir da década de 1980, o Brasil colocou centenas de novos granitos no mercado internacional, como resultado do desenvolvimento de tecnologias mais adequadas para lavra e beneficiamento de materiais duros, ocasionando um aumento na participação das rochas silicáticas de quase 40% comparado com 1920 (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

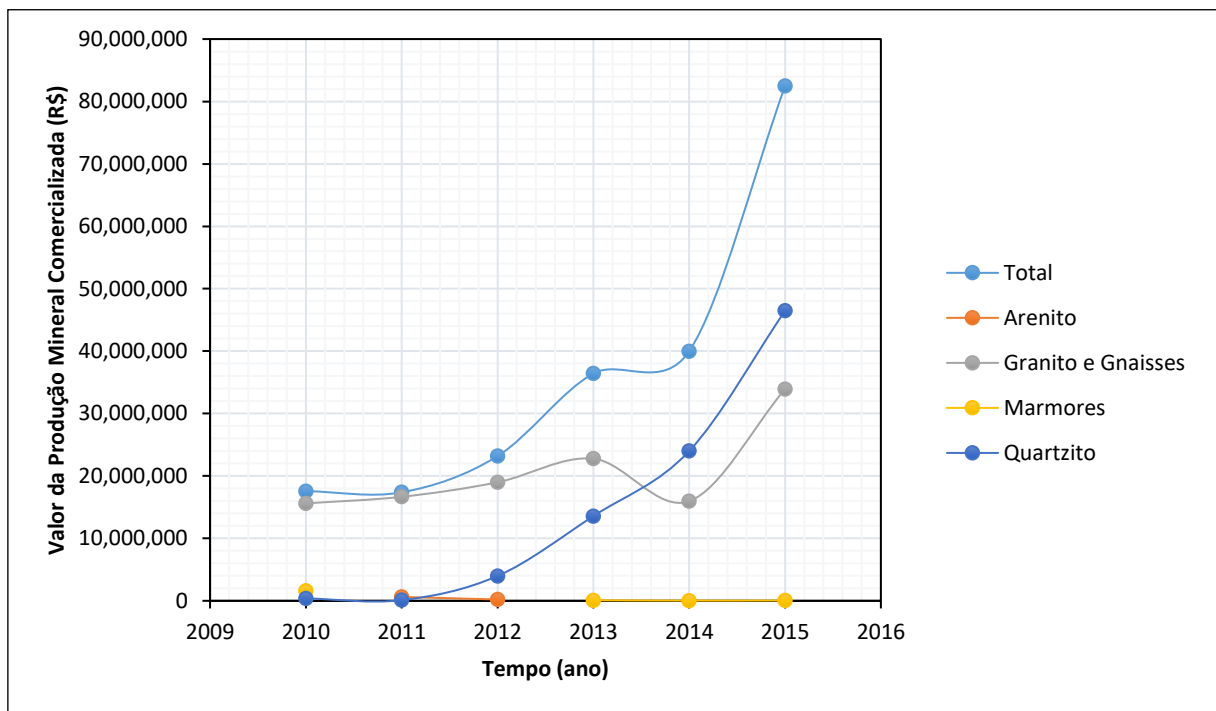
Nos anos 1990, a região Nordeste iniciou a sua expansão e hoje responde por cerca de 26% da produção brasileira. Um dos responsáveis por essa relevância foi o incremento na produção de rochas exóticas e super exóticas (granitos e quartzitos) e de rochas carbonáticas (limestones) na chapada do Apodi (Ceará e Rio Grande do Norte) (Jornal Tribuna do Ceará, 2017).

Terceiro maior exportador de rochas ornamentais do Brasil atualmente, o Ceará deve consolidar sua posição entre os três maiores polos produtores, principalmente, com as chegadas das primeiras empresas na Zona de Processamento de Exportação do Ceará (ZPE Ceará) ainda no ano de 2017 (Jornal Tribuna do Ceará, 2017).

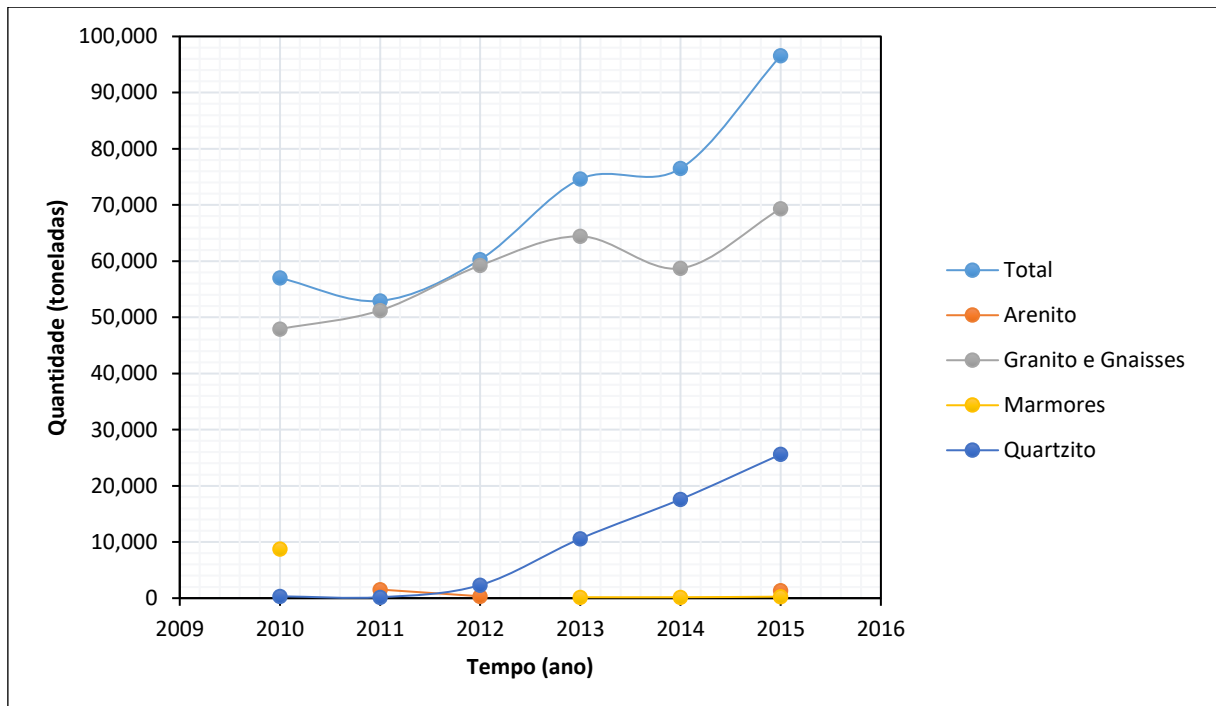
Mensalmente, cerca de 4 mil m<sup>3</sup> de granitos e quartzitos, com preço de comercialização em blocos brutos (entre USD 1 mil por m<sup>3</sup> e USD 2,5 mil por m<sup>3</sup>), são levados

do Ceará para a região sudeste, onde são beneficiados e transformados em chapas polidas na espessura de 3 cm, seguindo para os Estados Unidos. As condições favoráveis para o desenvolvimento da indústria de rochas ornamentais tornaram o Ceará um grande representante nas exportações, a nível nacional. Dentre os fatores estão: disponibilidade de reservas minerais, infraestrutura adequada, potencial de mercado e localização privilegiada no que diz respeito à logística de fretes marítimos internacionais (Jornal Tribuna do Ceará, 2017). Os Gráfico 01 e 02 mostram em números o crescimento do Estado nos últimos anos.

**Gráfico 01** - Evolução do valor da produção de rochas ornamentares comercializada bruta e beneficiada entre 2010 – 2015.



Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário mineral estadual do Ceará anos base 2010 – 2015.

**Gráfico 02** - Quantidade da produção mineral comercializada entre 2010 – 2015.

Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário mineral estadual do Ceará anos base 2010 – 2015.

Cerca de 200 empresas compõem o núcleo de marmorarias no Ceará. O parque industrial do Estado está em fase de renovação e seis teares multifios, que representam a maior inovação no setor das rochas ornamentais, já estão instalados. Na vanguarda brasileira de extração de Granito, o Estado foi um dos primeiros a incrementar o uso das máquinas a fio diamantado, ainda no início dos anos 1990 (Jornal Tribuna do Ceará, 2017).

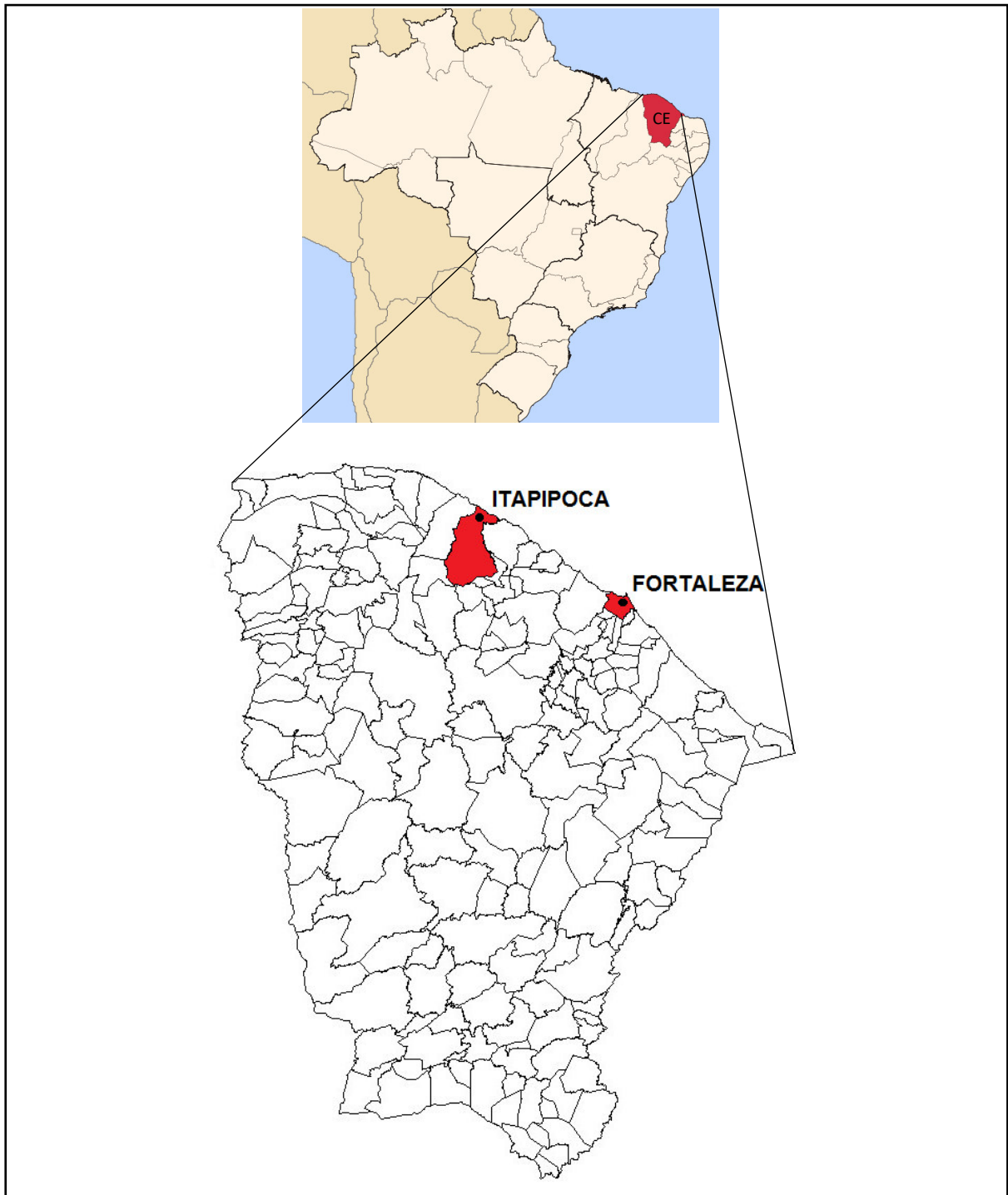
Hoje, aproximadamente 35 empresas do Espírito Santo atuam no Ceará extraindo blocos de granito, evidenciando o potencial do Estado. Por conta dos investimentos por parte dos empresários, a região detém o segundo maior parque industrial nacional, o que pode consolidá-la como o terceiro mais importante polo de rochas ornamentais do Brasil (Jornal Tribuna do Ceará, 2017).

### 3.2 Localização da Pedreira do Verde Ceará

A área onde se localiza a pedreira, objeto desta pesquisa, encontra-se situada na Região Nordeste do Brasil, mais especificamente na porção norte do Estado do Ceará (Figura 01), envolvendo o município de Itapipoca.

O acesso à região, partindo-se de Fortaleza, pode ser feito pela Rodovia Federal Br 222 até a cidade de Itapipoca (122 km); dentro deste município, chega-se à pedreira propriamente dita através de estradas vicinais.

**Figura 01** - Localização da pedreira do “granito” Verde Ceará.

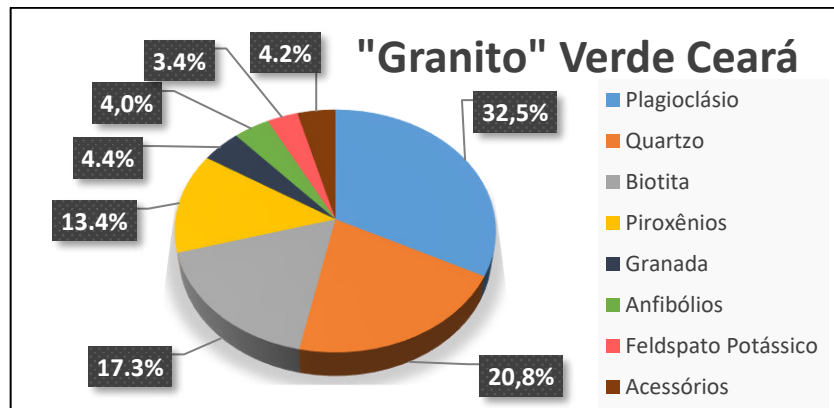


### 3.3 Características e Composição Mineralógica do Verde Ceará

O mineral é uma substância sólida natural, inorgânica e homogênea, que possui composição química definida e estrutura atômica característica. Forma-se, na natureza, pela cristalização a partir de líquidos magmáticos ou soluções termais, pela recristalização em estado sólido ou, ainda, constitui produto de reações químicas entre sólidos e líquidos (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Comercialmente chamado de “granito” Verde Ceará e classificado petrograficamente como gnaisse enderbítico, é caracterizado por uma coloração verde escura, granulação média e composição mineralógica constituída por: Plagioclásio, Quartzo, Biotita, Piroxênios, Granada, Anfibólios, Feldspato Potássico e minerais acessórios como Apatita, minerais do grupo Epidoto, Carbonatos, Zircão e Opacos, contendo seus respectivos percentuais apresentados no Gráfico 03.

**Gráfico 03** - Proporção mineralógica dos constituintes do “granito” Verde Ceará.



Fonte: Próprio autor.

#### 3.3.1 Composição Química dos Minerais Constituintes

Além da caracterização petrográfica, a análise química representa um elemento importante na definição da qualidade dos materiais rochosos, uma vez que contribui de maneira substancial para a compreensão dos vários processos que os originaram e permite fazer a previsão de suas evoluções face ao ambiente a que ficarem expostas (TORQUATO, 2004). A



Tabela 02 a seguir mostra a composição química de cada um dos minerais presentes no “granito” Verde Ceará.

**Tabela 02.** Composição química dos minerais constituintes do Verde Ceará.

MINERAL	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Plagioclásio	$(Ca, Na)Al(Al, Si)Si_2O_8$
Quartzo	$SiO_2$
Biotita	$K_2(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$
Piroxênio	$(Mg, Fe)_2Si_2O_6$
Granada	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
Anfíbólio	$Ca_2Na(Mg, Fe)_4(Al, Fe, Ti)AlSi_8AlO_{22}(OH, O)_2$
Feldspato Potássico	$KAlSi_3O_8$

Fonte: Banco de dados: museu “heinz ebert”. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/>>. Acesso em 08/06/2017.

### 3.4 Alteração/Alterabilidade dos Minerais

Existem vários termos na literatura técnica que designam as modificações sofridas pelas rochas devido à ação dos agentes do meio ambiente exógeno. O termo mais difundido é “intemperismo”, que representa o conjunto de processos que ocasionam a desintegração e a decomposição das rochas e dos minerais, provocados pelos agentes atmosféricos (físicos e químicos) e biológicos (LEINZ; MENDEZ, 1963).

A desintegração consiste na perda de coesão da rocha e na progressiva individualização dos minerais constituintes, sem que ocorra, necessariamente, a modificação da natureza dos minerais. A decomposição corresponde à modificação progressiva da natureza dos minerais, sem, necessariamente, ocorrer desintegração.

A maior ou menor susceptibilidade da rocha à alteração é definida pela alterabilidade do material que depende, principalmente, da estabilidade química dos minerais constituintes da rocha. Como exemplo, destaca-se a maior alterabilidade de rochas basálticas em relação às graníticas. Este fato se deve à menor estabilidade química dos minerais essenciais do basalto (plagioclásio e piroxênios) em relação aos do granito (quartzo e ortoclásio), nas mesmas condições físico-químicas do ambiente de alteração.

É interessante notar que a resistência ao intemperismo é inversamente relacionada à ordem de cristalização, ou seja, ao serem expostos às condições atmosféricas, os minerais que se cristalizaram em temperaturas mais altas tendem a se alterar mais profundamente que aqueles que se cristalizaram mais tardiamente (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Os agentes que mais contribuem para os processos de alteração das rochas e conseqüentemente para o aparecimento de suas formas de deterioração são: a água, os contaminantes atmosféricos, os sais solúveis e os organismos vivos (ESBERT *et al*, 1997).

As reações químicas que podem provocar a alteração da rocha ocorrem, preferencialmente, em meios úmidos. Os principais mecanismos de alteração de natureza química são:

- Hidrólise: causada pela reação, em meio aquoso, entre os íons  $H^+$  e  $OH^-$  da água e os íons ou elementos dos minerais da rocha. A entrada destes íons na rede cristalina dos minerais provoca a retirada de outros íons como, por exemplo:  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{+2}$ , no caso de minerais silicáticos. Assim, a depleção de íons causa o desgaste da rocha e, eventualmente, a abertura de fissuras pela expansão dos minerais. Este mecanismo implica no enfraquecimento progressivo da estrutura do mineral e, conseqüentemente, da rocha (RIBEIRO, 2011).

- Hidratação: é a adição de água ao mineral. Trata-se de uma reação exotérmica e envolve consideráveis variações de volume dos minerais. A variação de volume dos minerais pode causar a desintegração da rocha;

- Solubilização: é um mecanismo correspondente à perda dos minerais constituintes da rocha para água. Este processo é função das características físicas e químicas do meio aquoso;

- Oxido-redução: é a reação dos minerais da rocha com o oxigênio. Os produtos da oxido-redução são óxidos e hidróxidos, que constituem elementos de fácil lixiviação;

- Carbonatação: é a reação dos íons  $CO_3^{-2}$  ou  $HCO_3^-$  com os minerais da rocha. Os produtos da carbonatação são os carbonatos de fácil lixiviação;

- Complexação: corresponde a uma reação onde ocorre forte ligação entre um íon, normalmente um metal, e a estrutura anelar do composto químico dos agentes da complexação. Seus principais agentes são a matéria orgânica e o húmus.

## 4 METODOLOGIA

Os experimentos necessários para o desenvolvimento do presente trabalho foram realizados na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) e no Laboratório de Processos Oxidativos (LABPOA) localizado na Universidade Federal do Ceará (UFC). Além disso, as análises por ICP-MS foram executadas pelo laboratório ActLab's Group localizado na cidade de Ancaster (Canadá) em virtude do seu baixo limite de quantificação e sua credibilidade.

É importante realçar que a pesquisa desenvolvida neste trabalho é parte de um estudo maior de pós-doutorado em andamento, explanado pela Dra. Ely Brasil de A. L. Cavalcanti, e que os resultados aqui apresentados têm origem em tal estudo.

### 4.1 Instrumentação

- Estufa para secagem FANEM, modelo 315 SE;
- Balança hidrostática digital MARTE/MARCONI, resolução 0,01g. Capacidade 2000g;
- PHmetro Quimis modelo Q400AS n° de série 13071124;
- Condutivímetro DIGIMED modelo DM-32 n° de série 45109;
- Microscópio petrográfico NIKON modelo Eclipse Ci POL;
- Espectrômetro de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) PerkinElmer modelo Elan 9000.

### 4.2 Reagentes, Solventes e Materiais Utilizados

- Ácido sulfúrico 98% P.A. VETEC;
- Água ultrapura, purificada em sistema Milli-Q Direct UV3<sup>®</sup> (resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm);
- Soluções padrão (pH 4,00 e pH 7,00) para calibração de pHmetro;

- Solução padrão ( $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) de cloreto de potássio para calibração do condutivímetro;
- Recipiente de polipropileno (250 mL).

### 4.3 Preparação da Amostra

Para o desenvolvimento da pesquisa, utilizou-se 02 (duas) amostras (placas) do “granito” Verde Ceará (VC) identificadas como VC-01 e VC-02, as quais foram cortadas medindo  $5 \times 5 \times 2$  cm a partir de uma mesma placa de utilização comercial ( $25 \times 25 \times 2$  cm) contendo uma das faces polidas e isentas de qualquer defeito. Duas outras placas dessa rocha (VC-03 e VC-04) de mesmas dimensões foram utilizadas como contraprova, a amostra VC-03 para comparação com as outras após a realização dos ensaios (rocha sã) e a amostra VC-04 para realização do ensaio de petrografia.

### 4.4 Índices Físicos

Realizou-se este ensaio com base na norma NBR 12766 – 92 “Rochas para revestimento - Determinação da massa específica aparente”, porosidade aparente e absorção d’água aparente.

Inicialmente, colocou-se as amostras VC-01 e VC-02 em recipientes de polipropileno onde se colocou água ultrapura até o nível de  $1/3$  da altura do corpo de prova até 4 horas, após isso, completou-se o nível d’água até  $2/3$  de sua altura durante mais 4 horas e, finalmente, completou-se o nível com água até as amostras ficarem totalmente imersas durante 48 h (ensaio por imersão).

Após as 48 horas foram medidos os pesos submersos e úmido. Em seguida os corpos de prova foram para a estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 48 horas, após o que se realizou nova pesagem dos corpos de prova (peso seco). Em cada caso, os valores finais das propriedades físicas correspondem a uma média de três leituras. Concluídas as medições dos índices físicos, os corpos de prova foram separados para os ensaios de alterabilidade acelerada.

#### 4.5 Índices Petrográficos

Estudou-se as análises petrográficas na amostra de rocha VC-04 levando em consideração as determinações gerais das Normas NBR – 12768 (ABNT-2010) e C-294-86 (ASTM), bem como as orientações presentes em Navarro (2002), Rodrigues; Coutinho; Chiodi Filho (1996) e Artur; Meyer; Wernick (2001).

Realizou-se a análise petrográfica através de exames macroscópico e microscópico, que permitem identificar a natureza ou tipo de rocha, os minerais presentes e suas inter-relações, o grau de alteração, o estado micro fissural dos cristais, sua granulação e textura, além de outras características que possam influenciar na durabilidade da rocha.

Realizou-se as análises petrográficas no Laboratório de Rochas Ornamentais (LRO) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC).

#### 4.6 Preparação da Solução de Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

A solução estoque para o ensaio de lixiviação ácida foi preparada a partir da diluição do ácido sulfúrico concentrado disponível comercialmente como “ácido sulfúrico P.A. (98%) VETEC”. Pipetou-se 54 µL do ácido sulfúrico concentrado com auxílio de uma pipeta automática (20 – 200 µL), transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL e aferiu-se com água ultrapura até a marca do menisco. Logo após, verificou-se o pH desta solução por meio de um pHmetro previamente calibrado com padrões (pH 4,00 e 7,00). Caso a solução apresentasse um pH diferente de 3,00 (± 0,05), fazia-se o ajuste do pH com solução de ácido sulfúrico 5% (v/v) gota a gota.

A solução de ácido sulfúrico 5% (v/v) foi preparada a partir da diluição do ácido sulfúrico concentrado disponível comercialmente como “ácido sulfúrico P.A. (98%) VETEC”. Pipetou-se 5 mL do ácido sulfúrico concentrado com auxílio de uma pipeta volumétrica (10 mL), transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e aferiu-se com água ultrapura até a marca do menisco. Preparou-se todas as soluções no Laboratório de Ensaios Químicos do NUTEC.

#### 4.7 Ensaio de Alterabilidade por Lixiviação Ácida

Após os índices físicos, colocou-se as amostras VC-01 e VC-02 separadamente em recipientes (250 mL) de polipropileno com tampa. Depois, adicionou-se aproximadamente 200 mL da solução estoque de ácido sulfúrico  $\text{pH} = 3,00$  ocasionando, desta maneira, a imersão total da placa na solução, e tampou-se hermeticamente o recipiente (Figura 02).

**Figura 02** - Ensaio de alterabilidade.



Fonte: Próprio autor.

Decorridos 15 dias após o início do ensaio, retirou-se a solução residual de cada recipiente, filtrou-se estas com filtro de porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$  e conservou-se as mesmas em garrafas de polipropileno (200 mL) para posteriores análises. Adicionou-se cerca de 200 mL da solução estoque ácida ao recipiente com a placa e começou-se um novo ciclo de alterabilidade.

A cada 30 dias, retirava-se as amostras de rocha, fazia-se três lavagens nas mesmas com água ultrapura para retirar vestígios da solução ácida e, seguidamente, colocava-se as amostras em água ultrapura por 48h para realizar novamente os ensaios de índices físicos. Filtrava-se as soluções residuais com filtro de  $0,45 \mu\text{m}$  e conservava-se as mesmas para posteriores análises.

Este ensaio repetiu-se por 12 ciclos seguidos de 15 dias cada, nas mesmas amostras.

#### **4.8 Análise da Condutividade da Solução Residual**

Imediatamente depois das filtrações das soluções residuais de cada ciclo, mediu-se a condutividade das mesmas utilizando um condutivímetro com calibração prévia com o padrão de cloreto de potássio ( $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).

#### **4.9 Análise do pH da Solução Residual**

Logo após a análise de condutividade, realizou-se a análise do pH das soluções residuais utilizando um pHmetro com calibração prévia com os padrões (pH 4,00 e pH 7,00). Em seguida, acidificou-se as soluções residuais para  $\text{pH} = 1,90$  com a solução de ácido sulfúrico 5% (v/v) gota a gota utilizando o mesmo pHmetro, a fim de conservá-las para posterior análise no ICP-MS.

#### **4.10 Análise dos Metais Solúveis na Solução Residual**

Determinou-se a concentração dos metais solúveis na solução residual dos seis primeiros ciclos de lixiviação ácida da amostra VC-01 via espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), através do laboratório ActLab's Group localizado em Ancaster, no distrito de Ontario no Canadá. Os resultados desta análise e das outras mencionadas anteriormente serão descritos nos itens que se seguem.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Índices Petrográficos

Através dessa análise, pode-se fazer uma reconstituição histórica da rocha, em que se incluem informações que vão desde as condições físico-químicas atuantes na época de sua formação até a identificação de eventos geológicos (tectônicos, hidrotermais, metassomáticos, intempéricos) a que foi submetida ao longo de sua existência (VIDAL; BESSA; LIMA, 1999). Certas patologias, como por exemplo a microfissuração, podem exercer papel relevante no comportamento mecânico dos materiais rochosos, com influência significativa em suas propriedades.

A rocha estudada neste trabalho é metamórfica de alto grau, denominada genericamente granulito, mais precisamente de gnaiss enderbítico, que, na nomenclatura comercial dada às rochas ornamentais, fazem parte do grupo dos “granitos”.

### 5.2 Índices Físicos

Este ensaio, refere-se às propriedades de massas específicas aparentes seca e saturada ( $\text{kg/m}^3$ ), porosidade aparente (%) e absorção d'água (%), que permitem avaliar, indiretamente, o estado de alteração e de coesão das rochas.

As propriedades de densidade, porosidade e absorção d'água fornecem indicação de fissuras, poros e vazios, sendo fatores determinantes para a resistência e durabilidade na avaliação comparativa de um conjunto de rochas (WINKLER, 1997).

A observação da variação da massa específica aparente seca e da massa específica saturada da rocha durante o ensaio de alterabilidade pode nos fornecer a concepção da formação de micro fissuramentos na rocha. A porosidade é uma das características mais importantes para o estudo do comportamento de uma determinada rocha em relação aos processos de alteração induzidos por fatores ambientais, uma vez que essa porosidade quantifica o aparecimento dos espaços porosos na superfície da mesma, provocados pela sua alteração. A absorção d'água



também está correlacionada com a velocidade do processo de alteração, uma vez que a absorção de mais substâncias fluidas (soluções ácidas) deixa os minerais constituintes mais vulneráveis aos ataques e às reações químicas.

No final desse ensaio (180 dias), pôde-se analisar a variação dos valores dos parâmetros citados na norma durante o ensaio de alterabilidade nas amostras, tais valores encontram-se dispostos na Tabela 03.

**Tabela 03** - Variação dos parâmetros da análise de índices físicos durante o ensaio de alterabilidade.

Tempo (dias)	Massa Específica Aparente Seca (Kg/m <sup>3</sup> )		Massa Específica Aparente Saturada (Kg/m <sup>3</sup> )		Porosidade Aparente (%)		Absorção D'água Aparente (%)	
	VC-01	VC-02	VC-01	VC-02	VC-01	VC-02	VC-01	VC-02
<b>0</b>	2,66	2,67	2,66	2,67	0,36	0,39	0,14	0,15
<b>30</b>	2,68	2,70	2,69	2,70	0,23	0,28	0,09	0,10
<b>60</b>	2,65	2,68	2,66	2,68	0,42	0,49	0,16	0,18
<b>90</b>	2,62	2,67	2,62	2,68	0,43	0,49	0,17	0,18
<b>120</b>	2,59	2,66	2,60	2,66	0,43	0,51	0,17	0,19
<b>150</b>	2,65	2,61	2,66	2,62	0,44	0,50	0,17	0,19
<b>180</b>	2,68	2,65	2,69	2,66	0,48	0,88	0,18	0,33
<b>MEDIA</b>	2,65	2,66	2,65	2,67	0,40	0,51	0,15	0,19
<b>DESVIO PADRÃO</b>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,08	0,17	0,03	0,06

Fonte: Próprio autor.

Através da observação destes valores é possível constatar que, de um modo geral, estas variações são muito diminutas. De acordo com a Norma NBR 12766/92, a avaliação deve-se ser feita pela variação destes valores, logo, verifica-se que as mesmas por si só não conduzem a conclusões muito significativas quanto ao desempenho desse material rochoso submetido ao ensaio de alterabilidade.

### 5.3 Ensaio de Alterabilidade por Lixiviação Ácida

Para o ensaio de alterabilidade, procurou-se simular em laboratório as variáveis próprias das condições onde estão e/ou podem ser aplicadas a rocha em questão, para observar seus comportamentos do ponto de vista da alterabilidade, numa escala de vida humana. Este ensaio se constituiu na simulação de uma atmosfera agressiva (ensaio com solução ácida).

A seleção do pH = 3 é uma escolha que atende a condições de chuva fortemente ácidas, muito frequentes em áreas industriais ou densamente urbanizadas. E, segundo Cavalcanti (2013), a solução ácida que proporciona a maior agressividade observável, dentre as mencionadas na revisão bibliográfica ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2CO_3$ ), é a solução de ácido sulfúrico. Cada ciclo teve seu tempo definido em 15 dias visando obter resultados significativos levando em consideração que a solução ácida estava altamente diluída e as reações químicas seriam, portanto, vagarosas. Por esta razão, realizou-se este ensaio com estes parâmetros.

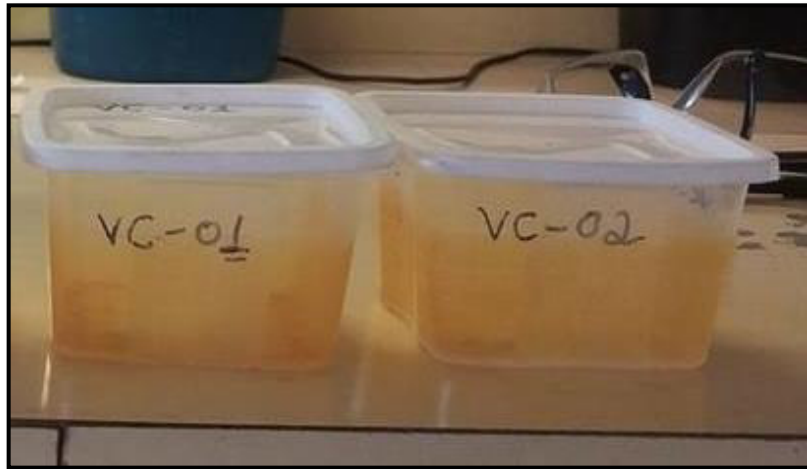
Durante os ciclos deste ensaio, pode-se observar que a interação da solução ácida com as rochas mostrou-se bastante agressiva lixiviando os seus componentes mineralógicos, e causando modificações na superfície de toda a amostra em relação à deposição de um material castanho-amarelado com aspecto ferruginoso, tanto na superfície da rocha quanto nas paredes do recipiente de polipropileno, e em relação à cor desse material. Evidenciou-se a confirmação da lixiviação parcial dos minerais através da análise dos metais solúveis da solução residual, que será discutida mais a frente, e através da alteração colorimétrica visível inclusive sem o auxílio de nenhum instrumento, como mostra as Figuras 03 e 04.

**Figura 03** - Resultado visual do ensaio de alterabilidade após 180 dias.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 04** - Deposição de substâncias ferrosas no recipiente de polipropileno após 180 dias.



Fonte: Próprio autor.

Segundo Vidal; Azevedo; Castro (2014), manchamentos geralmente constituem áreas irregulares, dispostas pela superfície exposta da rocha, exibindo mudanças de tonalidades ou de coloração. Normalmente, representam uma deterioração predominantemente estética, pois na maioria dos casos não resultam em decaimento de propriedades físicas e mecânicas.

As manchas castanho-amareladas facilmente identificadas e visualizadas por toda a superfície das amostras, e não somente em áreas irregulares, sugerem a mobilização de algumas das substâncias ferrosas que existem na constituição de parte dos minerais que compõem esta rocha. Ressalta-se, entretanto, que tais alterações são visíveis apenas na superfície da rocha e que, como não se verificaram mudanças nos valores correspondentes às suas densidades durante o processo de alterabilidade, este material pode ser considerado um sistema químico quase fechado. A movimentação iônica processou-se quase que exclusivamente a nível de superfície (externo).

Estudos petrográficos demonstram que a mudança de cor se relaciona à oxidação e/ou lixiviação do ferro presente nos minerais máficos (principalmente biotita), que tendem a empobrecer nesse elemento (FRASCÁ, 2004). Os minerais máficos são aqueles que são ricos em ferro e magnésio nas suas composições e têm a cor escura, como por exemplo: biotitas, piroxênios, anfibólios e olivinas. Como apresentado na revisão bibliográfica, o “granito” Verde Ceará possui teores expressivos de três desses minerais: 17,3% de biotita, 13,4% de piroxênios e 4,0% de anfibólios; o que explicaria a relevante mudança de cor ao final do ensaio de alterabilidade.

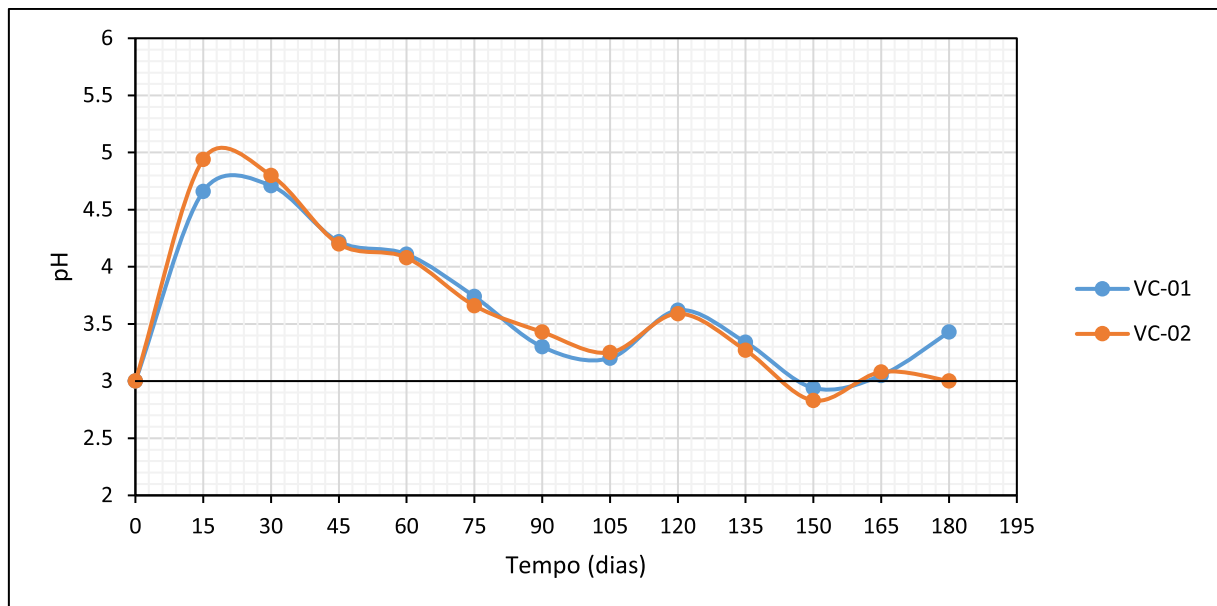
#### 5.4 Análise do pH da Solução Residual

A análise de pH neste ensaio visa esclarecer o comportamento dos minerais constituintes da rocha estudada frente ao seu poder de resistência contra o ataque de soluções ácidas partindo de um pH inicial igual a três. Para tanto, construiu-se o Gráfico 04 onde estão apresentados os valores de pH das soluções residuais após cada ciclo do ensaio de alterabilidade.

De acordo com o Gráfico 04, observa-se o aumento de pH da solução de ataque ácido logo nos primeiros ciclos demonstrando a lixiviação de metais alcalinos; depois, a curva do gráfico segue em decréscimo expressando a depleção da rocha, em que os minerais mais susceptíveis aos ataques ácidos são minimizados ou mesmo suprimidos sequencialmente. Nota-se a formação de leves “picos” de pH ao decorrer do ensaio, a explicação possível seria textural, em que o processo de ataque ácido tenha removido minerais que estejam protegendo outros minerais, estes últimos mais vulneráveis ao ataque ácido, ocasionando um aumento de pH e o seu subsequente decaimento progressivo novamente.

Realça-se ainda a similaridade das curvas do VC-01 e do VC-02, fato este que comprova a homogeneidade da composição modal das amostras, gerando assim, uma composição modal representativa.

**Gráfico 04** - Valores de pH das soluções residuais do ensaio de alterabilidade.



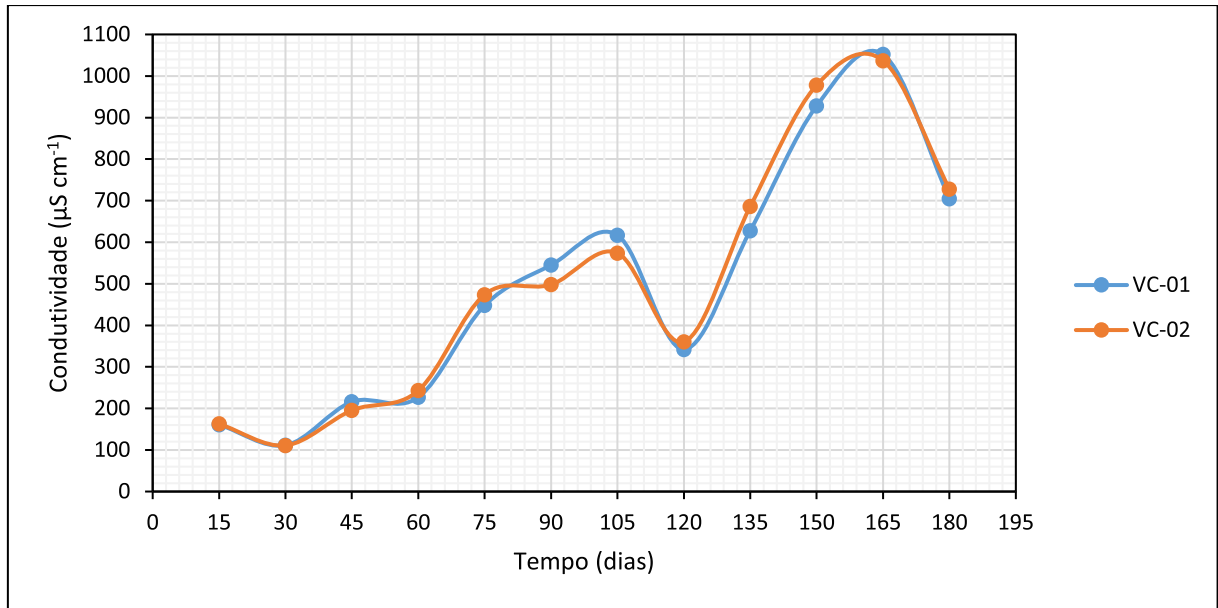
## 5.5 Análise da Condutividade da Solução Residual

A condutividade elétrica em uma solução é representada em sua maioria por substâncias dissolvidas em água. Quando se mensura a condutividade elétrica de uma amostra, quantifica-se na realidade uma grande quantidade de compostos (íons) nela contidos - uns positivos, outros negativos - e que, em solução, permitem a passagem da eletricidade. A partir da medida de condutividade elétrica, pode-se estimar a salinidade da água, definida como a quantidade total de sais dissolvidos na água, logo, é possível observar o grau de lixiviação dos minerais das rochas após o ataque ácido de cada ciclo. O Gráfico 05 apresenta os valores de condutância iônica das soluções residuais após cada ciclo do ensaio de alterabilidade.

Observa-se, pelo Gráfico 05, que o seu “formato” de curva assemelha-se à curva de pH invertida, gerando os mesmos “picos” nos mesmos períodos do ensaio. Visto que o íon  $H^+$  possui uma mobilidade iônica (facilidade para conduzir eletricidade) cerca de cinco vezes a mais que os íons normais, é de se esperar que a curva de condutividade elétrica fique inteiramente em função deste íon. Pode-se exemplificar o pico mais marcante do Gráfico 04 em 120 dias de ensaio, e o pico de caráter inverso do Gráfico 05 no mesmo período, tal fenômeno pode ser explicado pela diminuição da concentração de  $H^+$  (aumento de pH) do primeiro e a, conseqüente, diminuição da facilidade da solução de conduzir eletricidade (diminuição da condutividade) do segundo.

Portanto, este ensaio não nos mostra a relação dos sais totais dissolvidos como inicialmente previsto, visto que, a condutividade na sua maioridade responde indiretamente às variações de pH da solução residual.

**Gráfico 05** - Valores de condutividade das soluções residuais do ensaio de alterabilidade.

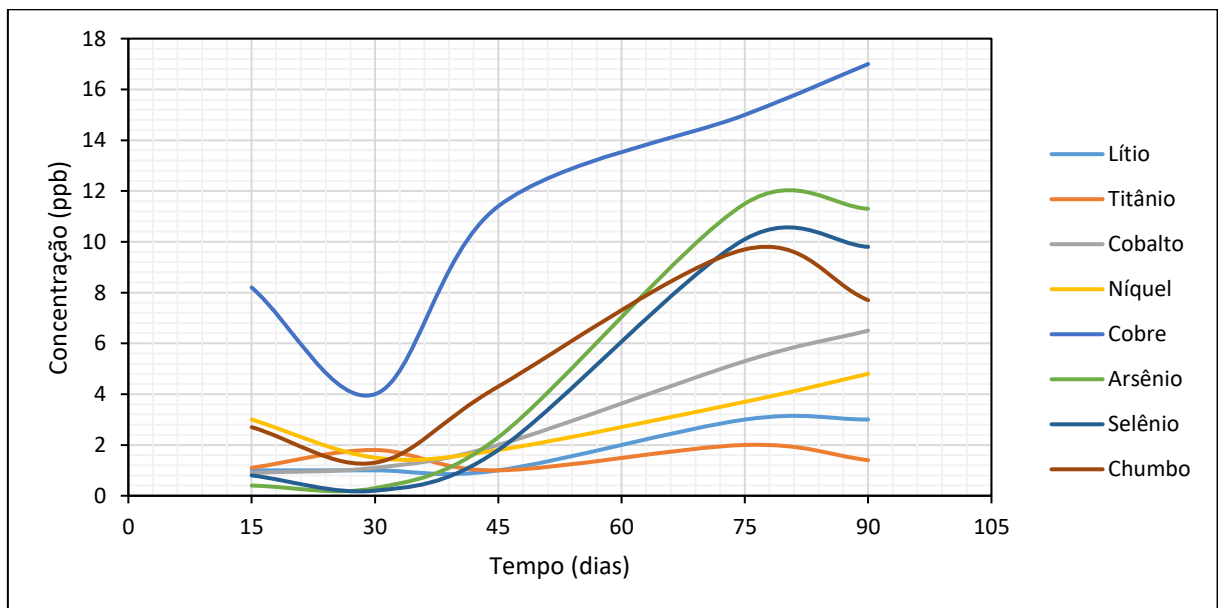


Fonte: Próprio autor.

### 5.6. Análise dos Metais Solúveis na Solução Residual

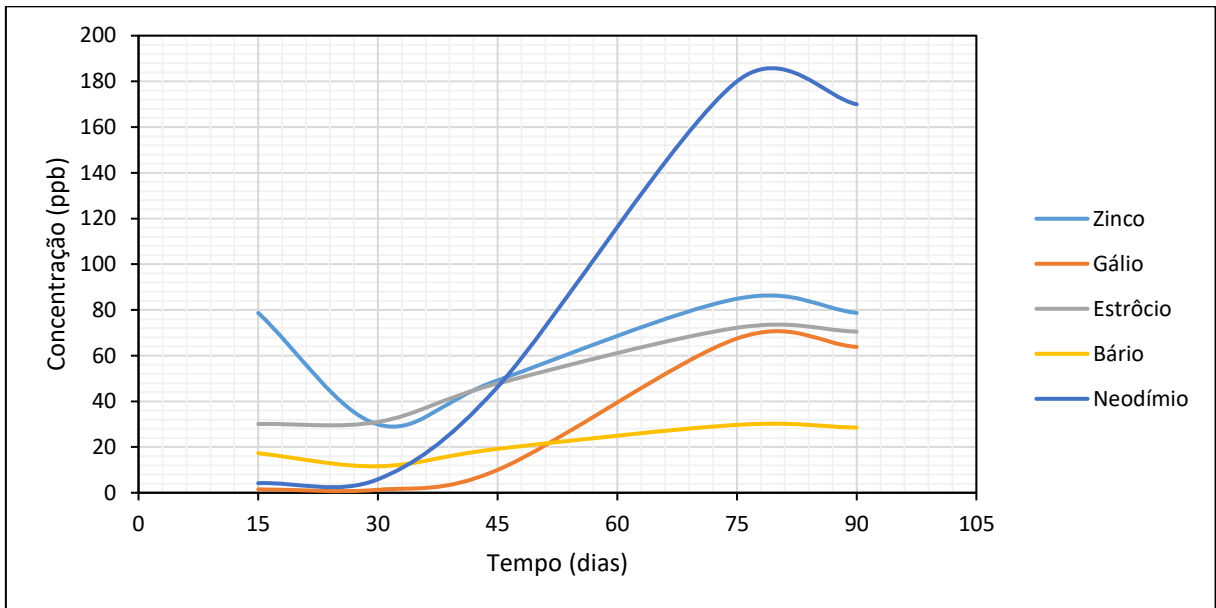
Dos resultados das análises realizadas por ICP-MS, elaborou-se os Gráficos 06, 07, 08 e 09 de acordo com a escala de concentração de cada metal lixiviado no ensaio de alterabilidade.

**Gráfico 06** - Concentração (1 – 20 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade.



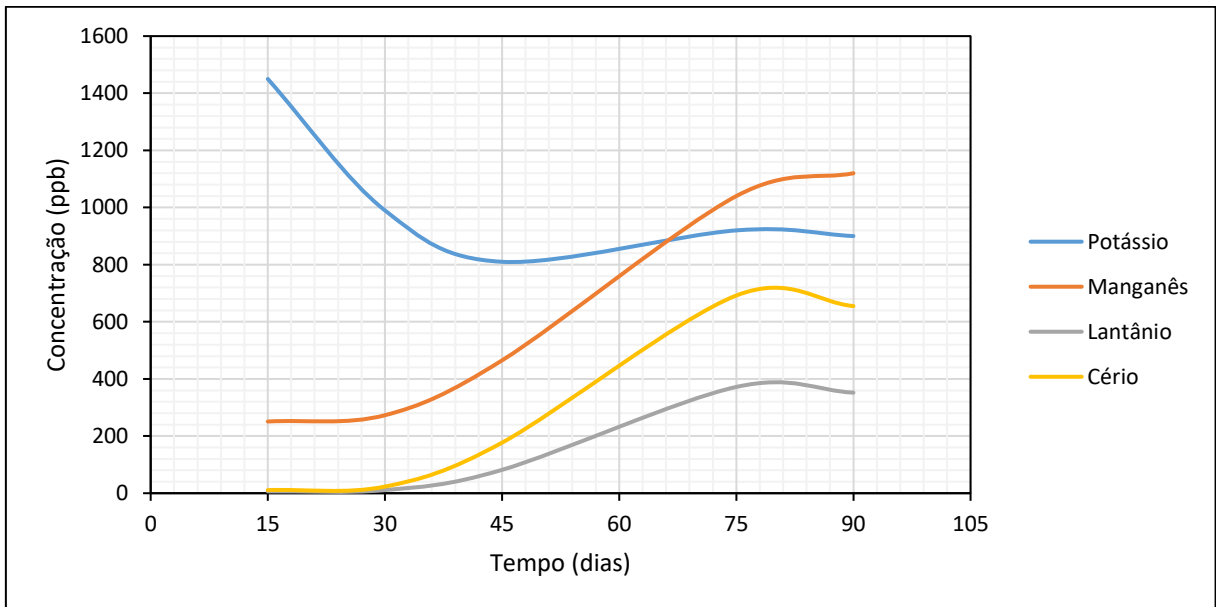
Fonte: Próprio autor.

**Gráfico 07** - Concentração (10 – 200 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade.



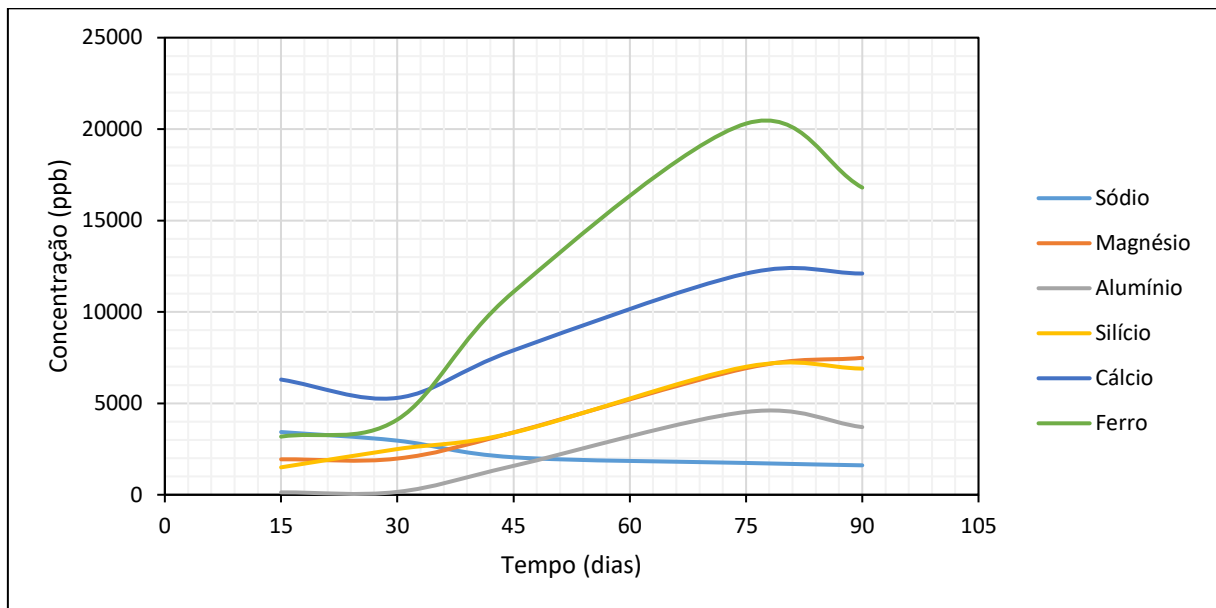
Fonte: Próprio autor.

**Gráfico 08** - Concentração (100 – 1500 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade.



Fonte: Próprio autor.

**Gráfico 09** - Concentração (2000 – 25000 ppb) dos metais lixiviados durante o ensaio de alterabilidade.



Fonte: Próprio autor.

Os metais cujas concentrações ficaram abaixo de 1 ppb não foram expostos neste trabalho. Atenta-se que os metais mais lixiviados estão apresentados nos Gráficos 08 e 09, e que estes dois serão o enfoque da discussão neste tópico.

O sódio, o cálcio e o potássio possuem curvas similares: apresentam alta lixiviação desses metais no começo do ensaio e um posterior decréscimo da mesma seguido por uma constância ou até mesmo um acréscimo como no caso do cálcio; isso se dá pelo fato desses metais possuírem um baixo potencial iônico e conseqüentemente grande mobilidade iônica, sendo, portanto, rapidamente incorporados às soluções durante o processo de absorção e circulação das mesmas através da rocha.

Os outros metais (magnésio, alumínio, silício, ferro, manganês, lantânio e cério) apresentam curvas crescentes gerando um pico em alguns casos; este fato pode ser facilmente interpretado pelo ataque ácido sucessivo à rocha e pela perda de sua resistência gradualmente, ou seja, estabelece-se um aumento crescente na concentração desses metais até um ponto onde todo aquele mineral é consumido, e então, essa concentração cai gradativamente produzindo um “pico” no gráfico.

O elevado teor de ferro e magnésio lixiviados atesta ainda mais Frascá (2004) sobre os minerais máficos apresentarem menores resistências à lixiviação. Conjuntamente, silício e



alumínio apresentaram grandes valores de concentração nas soluções residuais, pois também fazem parte da composição química dos minerais máficos (Gráfico 03).

A não tão elevada concentração, porém significativa, de manganês, de cério e de lantânio (e até mesmo de neodímio, Gráfico 07) ainda é de origem desconhecida uma vez que estes elementos não são apresentados como componentes geralmente encontrados nos minerais do “granito” Verde Ceará. Uma explicação possível seria a incorporação destes elementos na formação dos minerais máficos, já que estes foram os mais lixiviados. Contudo, não se pode afirmar com exatidão tal justificativa, seria necessária uma análise cristalográfica profunda dos minerais da rocha.

O ferro foi o elemento que teve o teor mais expressivo em todas as soluções residuais, cerca de 10000 – 20000 ppb, uma vez que está presente na maior parte dos minerais do “granito” Verde Ceará, principalmente, nos minerais ferromagnesianos (máficos) que desempenham a mais acentuada degradação sob condições agressivas. É importante salientar que esse teor é apenas de ferro solúvel, contudo, grande parte deste ferro foi lixiviado e se depositou sobre a rocha e nas paredes do recipiente de polipropileno provavelmente na forma de óxido e/ou hidróxido de ferro. A análise do material depositado ficou inviável visto que este possui uma granulometria muito fina se fixando fortemente nos poros da rocha e do recipiente.

Então, pode-se verificar que o ácido sulfúrico, apesar de estar extremamente diluído, ataca os minerais constituintes das rochas, especialmente os ferromagnesianos de onde retira principalmente o ferro. A solução ácida (residual) que contém este elemento provoca o absoluto manchamento superficial, pela deposição de óxidos e/ou hidróxidos de ferro, da rocha que passa a exibir uma coloração castanho-amarelada.

## 6 CONCLUSÕES

Pôde-se concluir, através dos índices físicos realizados neste trabalho, que o “granito” Verde Ceará apresentou uma diminuta variação de suas características físicas ao longo do ensaio de alterabilidade, mostrando uma baixa capacidade de absorção e porosidade, conseqüentemente denotando baixa capacidade de alteração interna por processos aquosos. De fato, rochas essencialmente graníticas, que exibem um percentual elevado em minerais de quartzo e feldspato, tendem a ser normalmente mais resistentes.

Contudo, houve diferenças mais facilmente notadas ao final do ensaio de alterabilidade, com relação ao aspecto estético, sobretudo em relação à cor. Alterações colorimétricas estas expressas pela deposição de material amarelo-acastanhado, o qual deve estar associado à oxidação e provável remobilização local do ferro presente nos constituintes mineralógicos da rocha, os minerais ferromagnesianos (máficos), os quais também mobilizaram proporções relativamente altas de cálcio, magnésio e silício presentes igualmente na sua composição química.

A cor é um parâmetro que influencia de maneira direta na valorização estética e econômica das rochas sendo, portanto, fator determinante na escolha do produto, sendo assim, devido à presença de silicatos ferromagnesianos (biotitas, piroxênios e anfibólios), não se recomenda a utilização dessa rocha em regiões onde a atmosfera se apresenta com caráter ácido, especialmente em áreas urbanas e industrializadas, as quais são cada vez mais afetadas por várias fontes de poluição ambiental; pois estes minerais oxidam-se e depositam-se facilmente sobre a rocha produzindo uma coloração amarelada que pode comprometer a qualidade estética deste material.

Exposições prolongadas dessa rocha com substâncias ácidas certamente influenciarão as qualidades estéticas logo nos períodos iniciais de utilização.

Este trabalho realizou uma caracterização mais rigorosa da rocha estudada, contribuindo assim, com informações que possam auxiliar, além do setor industrial da construção civil, os usuários em geral dos materiais graníticos, tendo em vista minimizar os problemas decorrentes do uso, evitando o desgaste e mantendo a conservação dos seus padrões estéticos por um período de tempo mais amplo.

## REFERÊNCIAS

ABNT, 1992. **Rochas para revestimento. Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água aparente.** Rio de Janeiro, Ass. Brasil. Normas Técnicas, Norma NBR 12766/92, 8 p.

ABNT, 1992a. **Rochas para revestimento – análise petrográfica.** Rio de Janeiro, Ass. Brasil. Normas Técnicas, Norma NBR 12768/92, 8 p.

ALENCAR, C. R. A. **Manual de caracterização, aplicação, uso e manutenção das principais rochas comerciais no espírito santo.** Instituto Euvaldo Lodi (IEL). Cachoeiro de Itapemirim: IEL, 1ed. 2013.

ARTUR A. C., MEYER A., WERNICK E. **Características tecnológicas de granitos ornamentais: a influência da mineralogia, textura e estrutura da rocha. Dados comparativos e Implicações de utilização.** Salvador, SBG, In: Anais I Simpósio Brasileiro de Rochas Ornamentais, p. 13-19. 2001.

CAVALCANTI, E. B. A. L. **Estudo Comparativo De Algumas Rochas Ornamentais Máficas Tipo “Granito Preto”, Por Alterabilidade Acelerada E Gelo-Degelo: Uma Nova Abordagem Geoestatística.** 2013. 153 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2013.

**CEARÁ deve se consolidar entre os três maiores pólos de rochas ornamentais do Brasil.** Tribuna do Ceará, Fortaleza, 17 de maio de 2017. Disponível em: <<http://tribunadoceara.uol.com.br/blogs/investe-ce/2017/05/17/ceara-deve-se-consolidar-entre-os-tres-maiores-polos-de-rochas-ornamentais-do-brasil/>>. Acesso em: 09/06/2017.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário Mineral Estadual do Ceará Anos Base 2010 a 2013.** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/anuario-mineral-estadual/ceara>>, 2014. Acesso em 19/06/2017.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário Mineral Estadual do Ceará Anos Base 2014 e 2015.** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/anuario-mineral-estadual/ceara>>, 2016. Acesso em 19/06/2017.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Rochas Ornamentais de Revestimento - Sumário Mineral 2014.** Disponível em:

<<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/rochas-ornamentais-de-revestimento-sumario-mineral-2014/view>>, 2014. Acesso em 19/06/2017.

ESBERT, R. M. et al. **Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos**. Col.legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona. 139 p. 1997.

FRASCÁ, M. H. B. O. **Rochas ornamentais e para revestimento: variedades, propriedades, usos e conservação**. In: **A cadeia produtiva de rochas ornamentais e para revestimento no estado de São Paulo**. São Paulo: Instituto de Pesquisa Tecnológicas, 2004. Publicação IPT 2995.

LEINZ, V.; MENDES, J. C. **Vocabulário Geológico, com correspondente terminologia em inglês, alemão e francês**. São Paulo: Editora Nacional, 3ed. 1963.

NAVARRO, F. C. **Caracterização petrográfica como técnica para a previsão do comportamento físico e mecânico de “granitos” ornamentais**. Rio Claro, UNESP/IGCE, Dissertação de Mestrado, 88 p. 2002.

RIBEIRO, W. J. M. **Estudo comparativo de alterabilidade acelerada de três fácies comerciais do sienito Marron Imperial**. Recife, UFPE, Dissertação de Mestrado, 112 p. 2011.

RODRIGUES, E. P.; COUTINHO, J. M. V.; CHIODI FILHO C. **Petrografia microscópica: uma visão do passado, presente e futuro da rocha ornamental**. São Paulo, Rev. Rochas de Qualidade, No 127: 80-84. 1996.

TORQUATO, M. F. B. **Rochas ornamentais do noroeste do Ceará (Brasil): Propriedades tecnológicas, alterações e alterabilidade dos granitos Vermelho Filomena, Meruoca Clássico e Verde Ceará**. 2004. 274 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 2004.

VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. F. **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM, 2014.

VIDAL, F. W. H.; BESSA, M. F.; LIMA, M.A.B. **Avaliação de rochas ornamentais do Ceará através de suas características tecnológicas**. CETEM/MCT, Série Tecnologia Mineral 76, 30p. 1999.

WINKLER, E. M. **Stone in architecture: properties, durability**. Berlin: Springer-Verlag, 3ed. 1997.