

# **Ação das intempéries em quartzitos que foram limpos com ácido oxálico**

## **Weathering action in cleaned quartzites with oxalic acid**

**Michelle Teixeira C.C dos Santos**  
Bolsista PCI, Tec. Química.

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**  
Supervisor, Engenheiro Químico, D.Sc.

### **Resumo**

As rochas ornamentais são utilizadas como materiais de revestimentos, principalmente na construção civil. E o surgimento de manchas induzidas pelo método de lavra e processo de beneficiamento, causam grandes prejuízos para o setor de comercialização/ exportação, o que vem ocorrendo em alguns quartzitos ornamentais oriundos do estado da Bahia. Realizou-se ensaios de caracterização por fluorescência de raios-x e microscopia eletrônica de varredura com as manchas presentes nas rochas de quartzo ornamental. Com isso, desenvolveu-se métodos de remoção utilizando ácido oxálico nas concentrações de 30%, 50% e 70%, em temperatura ambiente de 25°C, com controle de padrões colorimétricos durante os experimentos. Além disso, a fim de se verificar se as manchas retornariam pela ação do tempo, as rochas limpas foram submetidas em câmaras de intemperismo acelerado (SO<sub>2</sub>, UV e névoa salina). Os resultados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura indicaram que a região manchada se tratava de ferro, pois apresentou teores de 70%. Os valores de luminosidade (L) foram inferiores a 50, indicando que a rocha estava escura. Após a limpeza, as manchas puderam ser extraídas e os valores de L ultrapassaram 70. Após a ação das intempéries não se observou o retorno da mancha e os valores de L continuaram em torno de 70, indicando que realmente o ferro foi eliminado da rocha pela ação do ácido oxálico, formando-se oxalato férrico e acabando com a mancha.

**Palavras chave:** quartzitos, ácido oxálico, manchas em rochas ornamentais, alterabilidade.

### **Abstract**

Ornamental rocks are commonly used as coating materials, mainly in civil construction. The appearance of stains in ornamental quartzites from Bahia State – Brazil, induced by the mining methods and beneficiation process, resulted into great damage to the commercialization / exportation sector. Characterization tests were performed by X-ray fluorescence and scanning electron microscopy on the stains in the ornamental quartz rocks. Therefore, removal methods were developed using oxalic acid at concentrations of 30%, 50% and 70%, at room temperature of 25°C, with colorimetric patterns control during experiments. In addition, in order to verify if the stains would return due to the weathering action, the clean rocks were submitted to accelerated weather chambers (SO<sub>2</sub>, UV and saline mist). The results obtained by scanning electron microscopy indicated that the stained region was basically iron, as it presented 70% contents. The luminosity values (L) were below 50, indicating that the rock was dark. After cleaning, the stains were removed and the L values exceeded 70. After the weathering test, no stain was observed and the L values continued around 70, indicating that iron was actually eliminated from the rock by action of oxalic acid, forming ferric oxalate and removing the stain.

**Key words:** quartzite, oxalic acid, ornamental rock stains, weathering

## **1. Introdução**

### **1.1. Rochas ornamentais**

As rochas ornamentais são materiais rochosos extraídos e beneficiados utilizados como revestimento de decoração e no setor comercial destacando-se no aspecto estético (VIDAL et al., 2013).

Para que uma rocha seja considerada ornamental, devem ser obedecidas duas exigências básicas:

- Apresentar beleza estética (ornamental), um padrão contínuo, ou seja, devem ser homogêneas (sem manchas ou buracos que ocorram de modo irregular).
- Possuir características tecnológicas, índices físicos, índices de alterabilidade dentro dos padrões aceitáveis pelas normas técnicas.

Em relação às exportações de rochas ornamentais, os registros indicam faturamento superior a US\$ 10 milhões em 2017, tendo o Estado do Espírito Santo respondido por 82% do total do faturamento e 76% do total do volume físico, colocando Brasil como o 4º maior exportador mundial de rochas, ficando atrás da China, Itália, Turquia e Índia. (CHIODI FILHO e CHIODI, 2013).

### **1.2. Alterabilidade**

As rochas ornamentais sofrem diversos tipos de alterações durante o processo de beneficiamento até sua utilização em edificações. Ao serem expostas a um ambiente com elevada poluição atmosférica e/ou salinidade, por exemplo, observam-se diversas morfologias de alteração como: fenda e deformação, destacamento de áreas, formas devidas à perda de material, colonização biológica e alterações cromáticas e depósito (ICOMOS, 2008).

### **1.3. Manchamento**

O manchamento é um tipo de alteração cromática e relaciona-se com as características intrínsecas das rochas e, geralmente, está associado à elevada porosidade, elevada permeabilidade e sua constituição mineralógica. Essas manchas causam um problema extremamente grave, pois colocam em risco a sua comercialização, afetando o padrão estético. Atualmente, o setor vem enfrentando problemas sérios de manchamentos em diversas rochas já prontas e acabadas, acarretando diversos prejuízos no setor de exportação. Dessa forma, se faz necessário à realização de estudos para determinação de suas possíveis causas e métodos de remoção que, neste caso, é de suma importância para os produtores de rochas ornamentais.

## **2. Objetivo**

Este trabalho teve como objetivo verificar a ação do intemperismo (SO<sub>2</sub>, raios-UV e névoa salina) em quartzitos ornamentais que tiveram manchas ferruginosas limpas com ácido oxálico com o intuito de observar se a limpeza da mancha foi eficiente ou se retornará pela ação do tempo.

### **3. Material e Métodos**

#### **3.1. Amostragem**

As amostras de quartzito ornamental que apresentavam manchas são provenientes de uma empresa do Estado da Bahia, e o ácido oxálico é oriundo da empresa Merck.

#### **3.2. Caracterização química e mineralógica**

O quartzito ornamental foi caracterizado quimicamente e mineralogicamente por meio de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), tanto da área sem alteração, quanto da área que continha manchas. Foi necessário cominuir a amostra para diâmetro inferior à 105  $\mu\text{m}$ , por meio de moinho de bolas centrífugo de laboratório e uma peneira com a granulometria especificada anteriormente. A técnica de difração de raios-X (DRX) foi realizada no equipamento D4 Endeavor da Bruker e a técnica de Espectrômetro por fluorescência de raios-X – WDS (FRX) foi realizada no equipamento da marca Panalytical, modelo Axios Max. As análises foram realizadas no laboratório de Análises Químicas e Mineralógicas (COAM-CETEM).

#### **3.3. Remoção da mancha ferruginosa**

Os fragmentos de quartzito ornamental contendo manchas foram submetidos em soluções de ácido oxálico a 30%, 50% e 70% à temperatura ambiente de 25°C.

#### **3.4. Câmaras de alterabilidade**

As rochas limpas já isentam de manchas, foram submetidas aos ensaios de alterabilidade em câmaras de Névoa Salina,  $\text{SO}_2$  e UV durante 54 horas, sendo avaliado o valor médio da luminosidade (L) após os ensaios a fim de verificar o retorno das manchas.

##### *3.4.1. Ataque salino*

Primeiramente, os corpos de prova foram lavados com água destilada e posteriormente secos. A secagem foi realizada em torno de 70° C.

Após a retirada dos corpos de prova da estufa, determinaram-se as condições colorimétricas dos corpos de prova e foram colocados na câmara de salinidade sendo submetidos a 9 ciclos (perfazendo 54 horas).

A cada ciclo, os corpos-de-prova foram retirados da câmara para avaliação das condições colorimétricas da rocha em estudo.

##### *3.4.2. Ataque de $\text{SO}_2$*

Os corpos de prova foram submetidos em câmara modelo Bass UK à temperatura de 40°C em 6 ciclos de 24h, dos quais 8h expostos ao dióxido de enxofre e 1 h a ventilação ambiente o que caracterizou a conclusão de 1

ciclo. Por fim, os corpos de prova foram lavados, secos e determinadas às condições de cor e brilho das rochas em estudos por ciclo para melhor controle da luminosidade da amostra. O ensaio foi realizado segundo a norma NBR 8096, e ao final do ensaio os corpos de prova avaliados mecanicamente (ASTM D695).

#### 3.4.3. Ataque de raios ultravioletas (UV)

Primeiramente mediu-se o brilho e a cor dos corpos de prova, após terem sido secos em estufa por 24 h a 70°C. Posteriormente, os mesmos foram colocados na câmara e iniciou-se o processo de exposição aos raios-UV. Ao final de 6 ciclos de 9 horas de radiação, realizou-se o mesmo procedimento de medição de brilho e cor, além de se observar possíveis alterações superficiais. A câmara simula raios solares que provocam a degradação da superfície dos materiais expostos ao ar livre. O ensaio seguiu a norma ASTM G 53/198 (ASTM D695).

#### 3.4.4 Cor e brilho

A avaliação colorimétrica foi realizada utilizando um espectrofotômetro portátil da marca BYK-Gardner modelo *spectro-guide sphere gloss* para determinação dos valores nos eixos a, b e L. No presente estudo só foi considerado o valor de L, pois a avaliação de interesse era apenas verificar a variação da luminosidade do material antes e depois dos ensaios nas câmaras de intemperismo acelerado.

### 4. Resultados e Discussão

#### 4.1. Avaliação macroscópica da rocha

A Figura 1 apresenta o aspecto macroscópico da rocha, onde se observam cristais de quartzo leitoso e manchas de tons ferruginosos nas fraturas abertas e não abertas.



Figura 1. Aspecto geral das rochas contendo manchas.

#### 4.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 1 apresenta o resultado da fluorescência de raios-X da rocha e da região manchada. Na região manchada, observam-se teores de silício de aproximadamente 76% e 9% de alumínio, relacionados com a composição da rocha. No entanto, há uma quantidade substancial de ferro, 12%, indicando que este elemento é o responsável pela mancha. Já a região sem mancha apresenta mais de 99% de silício, indicando se tratar de um quartzito.

Tabela 1. Composição química (%).

Elementos	Área manchada (%)	Rocha (%)
Si	75,80	99,30
Al	8,19	0,12
Ti	1,29	--
V	0,83	--
Cr	0,64	--
<b>Fe</b>	<b>12,20</b>	<b>0,16</b>
Co	0,97	--
Zr	0,09	--

### 4.3. Difração de raios- X ( DRX)

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios-X da amostra onde se verifica que o quartzo representa a totalidade da amostra, corroborando se tratar de um quartzito.

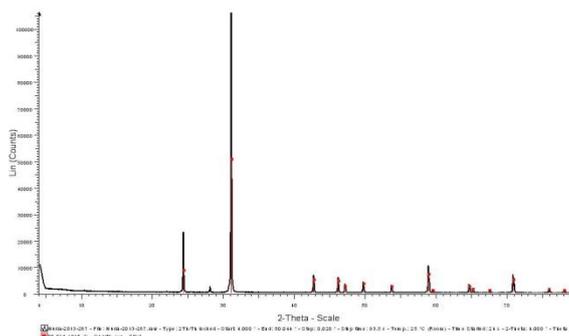


Figura 2. Difratograma de Raios-X da amostra.

### 4.4. MEV/EDS

A Figura 3 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da região manchada presente na rocha e a Figura 4 o resultado do EDS onde se corrobora que a mancha se trata de ferro, correspondendo a quase 70% dessa alteração que MEV/EDS está associado com 14% de oxigênio. Observam-se ainda cerca de 7% de silício, 6% de alumínio e 3% de titânio. Dessa forma, verifica se que a mancha se tratava de um óxido de ferro.

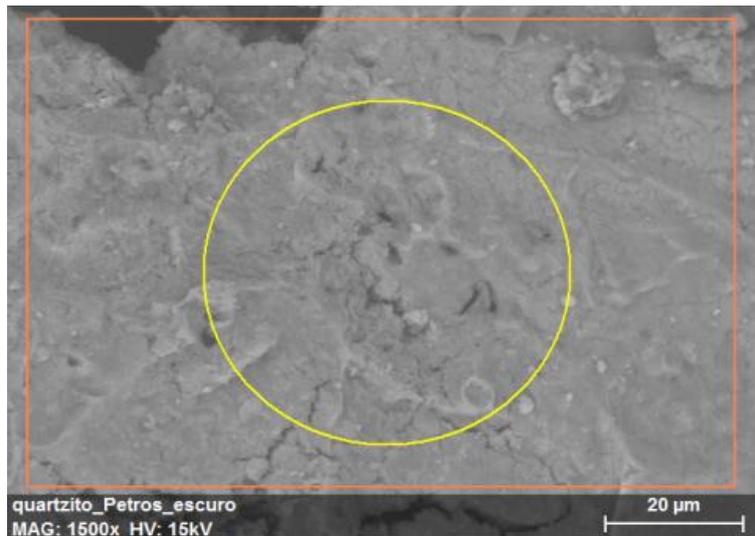


Figura 3. MEV da região manchada.

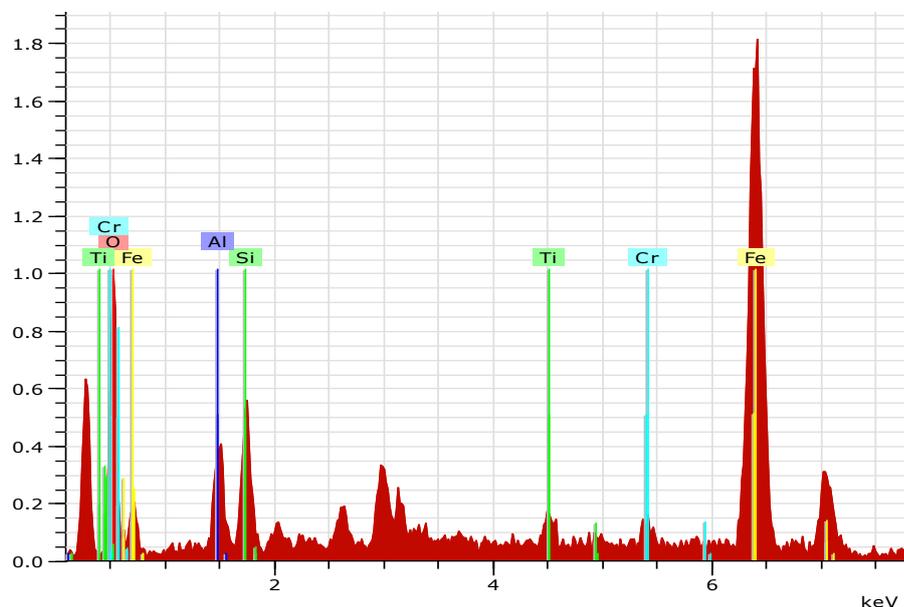


Figura 4. EDS da região manchada

#### 4.5. Estudo de remoção e verificação da volta da mancha ferruginosa

Na Figura 5 apresenta-se o comportamento da luminosidade (L) das rochas limpas com ácido oxálico nas concentrações 30% 50% e 70% à 25°C. Inicialmente, a região manchada apresentava valores de L inferior a 50°, caracterizando material como escuro (área manchada) e após a limpeza, o material apresentava um valor de L de 70°, que foram submetidos nas câmaras. Observa-se que a ação dos raios-UV e do SO<sub>2</sub> não é significativa a ponto de alterar substancialmente os valores de L. No entanto, quando submetidas à ação do cloreto de sódio, observa-se uma diminuição de L para valores em torno de 60°, indicando que, possivelmente há ferro ainda na estrutura da rocha, que foi oxidado pela ação do sal e que futuramente haverá formação de manchas. Dessa forma, deve-se realizar um trabalho de limpeza com ácido oxálico em um tempo maior de exposição.

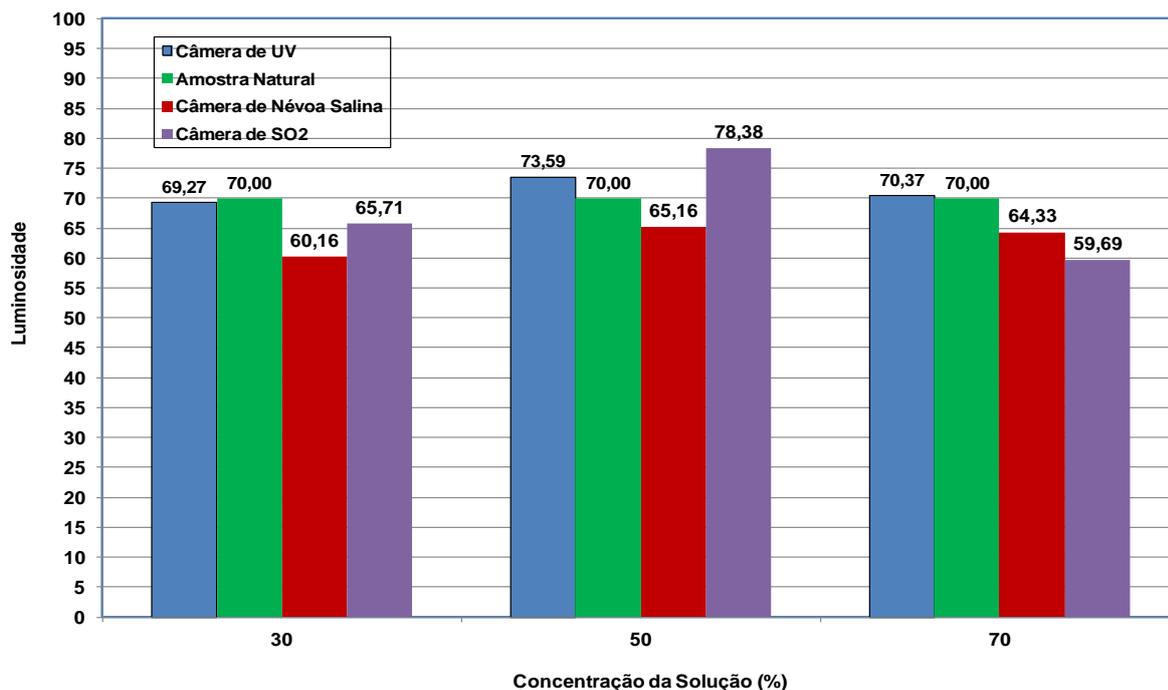


Figura 5. Luminosidade (L) versus concentração (%) das soluções de ácido oxálico.

## 5. Conclusão

Pode-se concluir que a mancha encontrada no quartzito se tratava de ferro, correspondendo a 12% da amostra, com padrão colorimétrico de luminosidade (L) inferior a 50°, indicando o quão escura estava a rocha por conta da mancha. Após a ação do ácido oxálico à 25°C obtém-se a remoção da mancha após mais de 350 h de ação do ácido, chegando-se a um valor de L de 70°. Em relação ao comportamento das rochas frente às câmaras de intemperismo acelerado, comprovou-se que após as amostras ficarem expostas à ação dos raios solares e ao dióxido de enxofre as manchas não retornaram indicando que a ação do ácido oxalato foi eficiente na remoção da mancha. No entanto, quando expostas ao cloro de sódio, verifica-se uma pequena alteração cromática de 70 para 60° indicando um ligeiro escurecimento, podendo indicar que o ferro possa estar contido no interior da rocha e estar se oxidando.

## 6. Agradecimento

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro. Agradecimento especial aos amigos Carlos Alberto, Marcell Nascimento, Isaias Viana, Rosana Coppedê, Lucas Rabello, Jorge Andrade, Leonardo Cattabriga, Bruna Azevedo, Amanda Mozer e a todos os colegas e amigos que contribuíram de forma direta ou indireta para o sucesso deste projeto.

## 7. Referências Bibliográficas

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983 NBR 8094/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina, Rio de Janeiro.

\_\_\_\_\_. (1983) NBR 8095/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à umidade, Rio de Janeiro.

\_\_\_\_\_. (1983) NBR 8096/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição ao dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), Rio de Janeiro.

ASTM G53 Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials (Withdrawn 2000)

CHIODI FILHO, C. e CHIODI, D.K., (2013) O setor de rochas ornamentais no Brasil, capítulo 10, **Tecnologia de Rochas Ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento, 2013**, CETEM/MTCI, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FRASCÁ, M.H.B.O.; (2003) **Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento** - Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil.

VIDAL, F.W.H.; CASTRO, N.F. e FRASCÁ, M.H.B.O., (2013) Introdução, Capítulo 1, **Tecnologia de Rochas Ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento, 2013**, CETEM/MTCI, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.