



**Resistência ao Ataque Químico de Granitos Ornamentais
do Stock Serra do Barriga – Sobral/CE**

Resistance to Chemical Attack of Serra do Barriga Stock Ornamental Granites – Sobral/CE

Irani Clezar Mattos¹; José de Araújo Nogueira Neto^{1,2};
Antonio Carlos Artur³ & Juvenal Carolino da Silva Filho²

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geologia, Campus do Pici, Av.
Mister Hull 2977, Bloco 912, 60440-55, Fortaleza, CE, Brasil

²Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Campus de Aparecida de Goiânia,
Rua Mucuri s/n, Setor Conde dos Arcos, 74968755, Aparecida de Goiânia, GO, Brasil

³Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Departamento
de Petrologia e Metalogenia, Rua 24-A 1515, Bela Vista, 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil
Emails: irani.mattos@ufc.br; nogueira@ufc.br; acartur@rc.unesp.br; juvenalcarolino@gmail.com

Recebido em: 23/08/2019 Aprovado em: 17/02/2020

DOI: http://doi.org/10.11137/2020_3_124_136

Resumo

Apresentam-se aqui resultados de resistência ao ataque químico fornecidas por quatro tipos graníticos do stock Serra do Barriga, por meio da perda de brilho, alterações cromáticas, alterações minerais, além da influência dos aspectos petrográficos. Foram utilizados reagentes simulando os efeitos causados pelas substâncias comumente encontradas em diversos produtos de limpeza ou de compostos orgânicos naturais sobre os granitos. Embora apresentem diferenças na granulção e nas proporções mineralógicas, os granitos respondem de forma muito semelhante aos reagentes, com sutis alterações na cor e no aspecto dos minerais. Entretanto, os granitos brancos são mais resistentes à ação desses produtos devido à maior quantidade de quartzo e os granitos rosas apresentam maior perda de brilho e corrosão aos produtos citados devido à maior proporção de feldspatos e minerais máficos, tornando os efeitos de alteração mais aparentes. O ácido clorídrico (HCl) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) mostram maior poder de alteração sobre os granitos (maiores corrosões e perdas de brilho), enquanto que o hidróxido de potássio (KOH) provoca perda de massa (dissolução) e incremento da porosidade. Os sais, cloreto de amônio (NH_4Cl) e o hipoclorito de sódio (NaOCl) causam alterações minerais sutis, sem variação cromática perceptível. Ainda que os granitos se mostrem relativamente resistentes aos produtos citados, recomenda-se evitar exposição prolongada às substâncias que contenham ácidos HCl e $C_6H_8O_7$ e a base KOH que são comprovadamente agressivos.

Palavras-chave: rocha ornamental; ataque químico; alteração mineral

Abstract

Here is presented results from resistance to chemical attack provided by four types of granitic stock Serra do Barriga, through the loss of luster, color variations, minerals alterations, beyond the influence of petrography. Chemical reagents were used simulating the effects caused by cleaning products or organic substances on the granites. Although we have differences in grain and the mineralogical proportions, the granites responds very similarly form to the reagents, with subtle color and mineralogical alterations. However, the white granites are more resistant due to the higher amount of quartz and the roses have higher loss of luster and corrosion minerals due to the higher proportion of feldspars and mafic minerals, making the alteration effects more apparent. The HCl and $C_6H_8O_7$ show higher power alteration over the granite (higher corrosion and loss of luster), while KOH cause dissolution and increased porosity. The NH_4Cl and NaOCl cause subtle mineral alterations without perceptible chromatic variation. Although granites show relatively resistant to chemicals, it is recommended to prevent prolonged exposure to substances containing HCl and $C_6H_8O_7$ acids, in addition to the KOH, demonstrated aggressive.

Keywords: ornamental rock; chemical attack; mineral alteration



1 Introdução

Ao longo do uso, as rochas estão expostas a diversas situações agressivas, como poluição atmosférica, chuvas ácidas, produtos de limpeza, líquidos ácidos, entre outros. Estas substâncias quando em contato com a superfície polida das rochas reduzem o brilho, modificam a coloração e comprometem sua estética, visto que são materiais com funções ornamentais.

A alteração de uma rocha, segundo Aires-Barros (1991), é a sua desagregação e decomposição por agentes físicos e químicos naturais, que a transformam em outro produto em equilíbrio com o novo ambiente. Alterabilidade é um conceito dinâmico que se refere à aptidão de uma rocha para se alterar. No ensaio de resistência ao ataque químico são realizadas simulações de ambientes agressivos sobre as rochas, por meio de reagentes em baixas concentrações em um curto espaço de tempo, já que em situações reais, as alterações se processam em um tempo mais longo, dificultando a obtenção dos dados.

Mesquita (2002), Ribeiro *et al.* (2008) e Carvalho (2010) avaliam a alterabilidade a partir do estudo do aumento de vazios (microfissuras) e alteração por meio de estudos petrográficos, modificações na porosidade e permeabilidade ao longo do tempo em que o material é exposto às intempéries, além da perda de cátions por percolação de fluidos. O ensaio de resistência ao ataque químico apresenta-se como mais uma ferramenta que permite avaliar a alterabilidade das rochas.

O brilho ou polimento é uma das propriedades que imprimem qualidade e beleza à rocha ornamental e sua redução ou ausência ao longo do uso se reflete em uma patologia, que geralmente ocorre por desgaste físico ou químico. Dentre as diversas causas de perda de brilho por fatores químicos, existe a deterioração da rocha acelerada pelo uso de produtos de limpeza contendo substâncias agressivas às rochas e também à ação dos ácidos atmosféricos.

O objetivo desta pesquisa foi de identificar, comparar e analisar o efeito dos reagentes, os quais simulam substâncias comuns utilizadas em nosso cotidiano, sobre quatro tipos graníticos do *stock* Serra do Barriga (SGSB). Foram avaliadas perda de brilho, alterações cromáticas, alterações minerais e discutidas as influências dos aspectos petrográficos (mineralógicos, texturais e estruturais).

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O *stock* granítico Serra do Barriga (SGSB) está localizado na porção NNW do Estado do Ceará, em Sobral, constitui um corpo granítico pós tectônico Brasileiro que intrudiu o embasamento gnáissico-migmatítico (Tavares-Junior, 1992; Mattos *et al.* 2013). O SGSB possui caráter

polintrusivo, constituído por sienogranitos e monzogranitos inequigranulares a megaporfiríticos com padrões cromáticos que variam entre tons rosados a esbranquiçados. Apresentam granulação média a grossa, compostos por microclínio $(K,Na)AlSi_3O_8$, quartzo (SiO_2) e plagioclásios albíta $(Na,K)AlSi_3O_8$ e oligoclásio $(Na,Ca)Al_{1-2}Si_{3-2}O_8$ e por minerais acessórios como biotita $K_2Fe_6(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$, hornblenda $(Ca_2(Mg,Fe)_4Al(Si_7AlO_{22}))(OH)_2$, apatita $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$, minerais opacos (Fe_2O_3) , titanita $(CaTi(SiO_4)(OH,F,O))$, allanita $Ca(REE)Al_2Fe(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ e fluorita (CaF_2) (Mattos *et al.*, 2013).

As variações cromáticas, faciológicas e texturais permitem a exploração de quatro tipos graníticos: (i) o granito Rosa Iracema, que constitui a faciologia dominante, sendo que os demais ocorrem circunscritos dentro do arcabouço do primeiro. Os granitos brancos comercializados como (ii) Branco Savana e (iii) Branco Cristal Quartzo afluam como lajedos e (iv) o granito Rosa Olinda, que ocorre restrito à porção leste da serra. Estes quatro tipos são largamente utilizados como rochas ornamentais tanto pelo mercado local, como nacional e amplamente reconhecidos pela indústria do setor (Mattos *et al.*, 2013). As relações modais entre os minerais dos quatro tipos graníticos estão detalhadas na tabela síntese das características petrográficas do *stock* Granítico Serra do Barriga (Tabela 1).

2.2 Métodos

O ensaio de alterabilidade química a partir de substâncias utilizadas na limpeza e conservação, tomou como referência a Norma NBR 13818 anexo H (ABNT, 1997). Nesta pesquisa foram utilizados reagentes em baixas concentrações, normalmente presentes na composição dos produtos de limpeza ou encontrados em substâncias orgânicas naturais (Tabela 2), aplicados diretamente sobre a superfície polida das placas.

O ensaio de ataque químico consiste em colocar a superfície polida da rocha em contato com os reagentes, simulando em velocidade acelerada (conforme determinado pela norma NBR 13818-H) os efeitos causados pelos produtos de limpeza ou encontrados em sucos (Tabela 2). Os efeitos dos reagentes, como corrosão, alterações minerais e variação na coloração da rocha, foram analisados e registrados por meio de lupa esteroscópica com aumento de 16 até 40 vezes com câmera fotográfica. Os quatro tipos graníticos atacados pelo ácido clorídrico foram, ainda, descritos, analisados em microscópio petrográfico e fotografados.

O brilho foi medido utilizando-se o aparelho da marca Horiba 3014081377 Modelo IG-320 Gloss Meter. Comparando-se a média de brilho de dez medidas antes do ataque com a média de brilho de dez medidas após o ensaio, foi possível determinar o efeito de cada substância, em relação à perda de brilho.

Resistência ao Ataque Químico de Granitos Ornamentais do Stock Serra do Barriga – Sobral/CE
Irani Clezar Mattos; José de Araújo Nogueira Neto; Antonio Carlos Artur & Juvenal Carolino da Silva Filho

Características Petrográficas		Rosa Iracema	Rosa Olinda	Branco Savana	Branco Cristal Quartzo
Coloração		Rosa a Rosa claro	Rosa acinzentado	Branco acinzentado	Branco acinzentado
Estrutura		Isotrópica	Isotrópica	Isotrópica	Isotrópica
Textura		Inequigranular	Megaporfírico serial	Inequigranular	Inequigranular
Granulação		Média-Grossa	Média-Grossa	Média a Grossa	Média-Grossa
Mineralogia (%)	Quartzo	30,0	28,0	34,0	35,0
	Feldspato potássico	43,0	36,0	43,0	40,0
	Albita	4,5	2,2	2,0	3,0
	Oligoclásio	13,0	19,8	14,0	14,0
	Biotita	6,0	10,0	5,0	4,0
	Hornblenda	0,5	0,5	-	-
	Titanita, apatita, zircão, opacos, alanita	1,0	2,0	0,5	1,0
	Fluorita	Tr		0,5	0,5
Clorita, muscovita, sericita, argilominerais, epidoto, carbonatos, óxidos e hidróxidos de ferro		2,0	1,5	1,0	2,5
Total minerais máficos (%)		7,5	13,0	7,0	8,0
Micro-fissuras	Total/mm ²	0,24	0,22	0,31	0,25
	Intragrão(%)	93	81	91	94
	Integrão (%)	7	19	9	6
	Comunicabilidade	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa
Alteração Mineral	Feldspato K	Incipiente/baixo	Baixo	Moderado	Moderado
	Plagioclásio	Baixo	Baixo	Moderado	Moderado
	Biotita	Moderado/Alto	Baixo	Moderado/Alto	Moderado/Alto
Classificação Petrográfica		Sienogranito inequigranular grosso	Biotita monzogranito megaporfírico	Sienogranito inequigranular médio-grosso	Sienogranito inequigranular grosso

Tabela 1 Síntese das características petrográficas dos quatro tipos do *stock* Granítico Serra do Barriga.

Produtos que contém os Reagentes	Reagentes	Fórmula Química	Concen- tração	Tempo de Ataque
Produtos químicos domésticos como detergentes e sabões	Cloreto de Amônio	NH ₄ Cl	100g/l	24 horas
Produtos para tratamento de água de piscina, água sanitária e produtos anti-mofo	Hipoclorito de Sódio	NaClO	20g/l	24 horas
Sucos de frutas cítricas e refrigerantes	Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	100g/l	24 horas
Ácido Muriático	Ácido Clorídrico	HCl	3% (v/v)	96 horas
Sabões em geral	Hidróxido de Potássio	KOH	30g/l	96 horas

Tabela 2 Parâmetros do ensaio de alterabilidade, de acordo com a norma NBR 13818 anexo H (ABNT, 1997).

A correlação das características mineralógicas dos quatro tipos graníticos com os resultados do ataque químico evidencia a influência dos parâmetros petrográficos (como tipo, tamanho dos minerais, grau de alteração, presença de microfissuras e textura) na resistência dos granitos ao ataque químico. Por conseguinte, são aqui apresentadas a medida da perda de brilho por tipos graníticos e as proporções

mineralógicas afetadas de feldspato potássico, plagioclásio, quartzo e micas (Mattos, 2005).

3 Resultados e Discussões

A redução do brilho gerada pelo contato com os reagentes ocorre em função da composição da rocha, da presença de microfissuras, da natureza do preenchimento

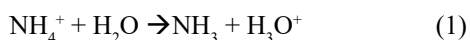
dessas microfissuras, do grau de absorção de líquidos e da porosidade aparente, além do tempo de exposição da rocha ao ataque.

O brilho final, bem como as médias dos brilhos iniciais e respectivas perdas após os ataques com os agentes químicos, encontra-se sumarizados na Tabela 3.

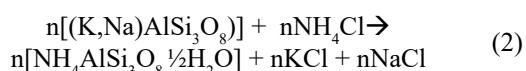
3.1 Efeitos Produzidos pelas Substâncias Químicas

3.1.1 Ataque com Cloreto de Amônio - NH₄Cl

Apenas o granito Rosa Iracema apresentou perda de brilho de 18% (Tabela 3). Os outros tipos demonstram elevada resistência tanto pelas alterações cromáticas, como pela perda de brilho pouco evidentes (entre 8 e 11%). Isto permite considerar que é elevada a resistência química dos granitos sobre a ação do cloreto de amônio, com reservas para o granito Rosa Iracema. Essa perda de brilho pode ocorrer de duas formas: em solução, o sal cloreto de amônio sofre um processo de hidrólise, formando uma solução levemente ácida, conforme a equação:



O íon hidrônio [H₃O⁺] formado na hidrólise poderia acarretar a remoção de alguns íons da superfície da rocha, que provoca a redução do brilho na amostra, tal fato pode ser reagindo com os grupos hidroxilas presente no mineral, tal como a biotita (K₂Fe₆²⁺(Al₂Si₆O₂₀)(OH)₄). A substituição seria das hidroxilas pelos cloretos, na sua composição. Outra possibilidade é a substituição, no feldspato potássico ou no plagiocásio, dos íons Na⁺ ou Ca²⁺ pelo íon NH₄⁺ produzindo um composto pouco comum:



Essa substituição é presumível, pois os raios iônicos hidratados são próximos (Na⁺ = 0,35 nm e NH₄⁺ = 0,33 nm).

Nos granitos rosas as alterações são discretas e evidenciadas por matizes esbranquiçados sobre porções dos cristais de plagioclásio e de feldspato potássico, as quais são mais evidentes próximos aos contatos e ao longo dos planos de clivagens e de microfissuras, devido as maiores exposições ao NH₄Cl. Algumas biotitas mostram bordas corroídas e/ou desbotadas com inclusões (apatita, allanita) substituídas por material argiloso (Figura 1 A-D).

Os granitos brancos (Savana e Cristal Quartzo) mostram pequenos pontos avermelhados de óxido de ferro II formados pela dissolução dos íons ferro que estavam coordenados na estrutura dos granitos e posterior formação do óxido de ferro II pela reação com oxigênio presente na solução, seja oxigênio molecular (O₂) ou íon óxido (O₂⁻) conforme equação:



O preenchimento de material argiloso branco resultante da percolação do cloreto de amônio é evidenciado nos planos de clivagens da biotita, nas microfissuras do quartzo e ao longo das maclas dos plagioclásios.

A maior resistência dos granitos brancos diante do ataque com o NH₄Cl se deve por serem mais ricos em quartzo, cuja estrutura é formada por tetraedros de silício (SiO₄) muito estáveis, e portanto, difíceis de serem permutados nessa estrutura pelos íons amônio ou cloreto da solução, portanto, a perda de brilho não foi evidenciada.

3.1.2 Ataque com Hipoclorito de Sódio – NaOCl

Os granitos em contato com o NaOCl não apresentam alterações cromáticas perceptíveis e comparativamente mostram a menor redução de brilho, entre 6 e 9% (Figura 1), apesar do hipoclorito de sódio ser um oxidante forte, com potencial de redução de + 0,90 V.

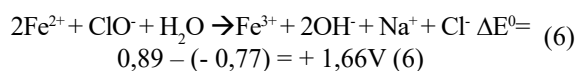
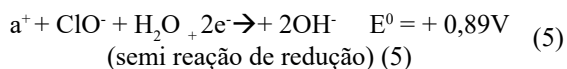
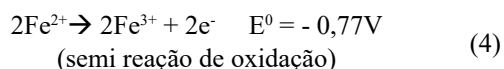
Amostras Reagentes	Rosa Iracema			Rosa Olinda			Branco Savana			Branco Cristal Quartzo		
	Brilho inicial	Brilho final	Perda de Brilho	Brilho inicial	Brilho final	Perda de Brilho	Brilho inicial	Brilho final	Perda de Brilho	Brilho inicial	Brilho final	Perda de Brilho
NH ₄ Cl Cloreto de Amônio	65	53	18%	86	79	9%	78	72	8%	84	75	11%
NaClO Hipoclorito de Sódio	70	63	9%	86	79	9%	80	75	6%	78	71	9%
C ₆ H ₈ O ₇ Ácido Cítrico	71	59	17%	88	75	15%	76	65	14%	79	64	19%
HCl Ácido Clorídrico	73	60	18%	88	75	15%	70	63	10%	78	70	10%
KOH Hidróxido de Potássio	74	66	11%	85	74	13%	77	69	10%	75	68	9%

Tabela 3 Medida de brilho antes e após o ataque químico e correspondentes porcentagens de perda de brilho para os granitos estudados.

As alterações são discretas nos granitos brancos e um pouco mais pronunciadas nos granitos rosas devido à percolação de óxido de ferro (Figura 1 E-H). Estes dados demonstram uma elevada resistência química de todos os quatro granitos sob a ação do NaOCl. Em geral, os cátions alcalinos e alcalinos terrosos que compõe os minerais graníticos estão na sua forma oxidada máxima, portanto, não se observa oxidação pelo efeito do NaOCl.

As alterações no plagioclásio geram argila branca, inclusive como inclusões no feldspato potássico e na biotita, formando uma película que penetra entre fissuras e contatos dos cristais de quartzo (Figura 1 E-H). As reações manifestam-se também pela alteração nas biotitas, cujas inclusões estão corroídas e substituídas por argila amarelada. Ocorre também a disseminação de óxido de ferro entre os agregados de quartzo e de plagioclásio (Figura 1E-H).

Assim como nos granitos rosas, a alteração nos tipos brancos também é evidenciada nos plagioclásios, com formação de argila branca entre as lamelas de biotita e contatos entre os cristais de quartzo e de feldspatos. A biotita apresenta inclusões de fluorita com aspecto corroído. Ocorrem também pontos de oxidação mais intensos provenientes da biotita próximos ao quartzo, que podem ser promovidos pela ação oxidante do NaOCl, oxidando o Fe²⁺ a Fe³⁺ formando películas de hidróxido de ferro (alaranjada) entre os cristais.



A diferença de potencial positivo confirma que a reação de oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺ é espontânea nessas condições. Posteriormente à oxidação do ferro, ocorre a formação do hidróxido de ferro III sólido, [Fe(OH)₃], composto muito pouco solúvel, dado que o valor do seu produto de solubilidade é K_{ps} = 2,79x10⁻³⁹.

A equação de formação é:



3.1.3 Ataque com Hidróxido de Potássio – KOH

Pela análise comparativa os granitos não apresentam alterações cromáticas perceptíveis. Considerando-se o escurecimento das amostras por umidade, o tempo maior de contato do reagente com a rocha (96 horas) e a perda de volume de reagente (16%), o KOH apresentou a maior

percolação nas amostras. Estes dados demonstram uma resistência química intermediária nos granitos sob a ação do KOH, que é uma base forte, totalmente dissociada em solução, e possui potencial corrosivo. Apesar de ser uma base forte, apresentou efeitos menos destrutivos do que o ácido cítrico e clorídrico que será discutido no próximo item.

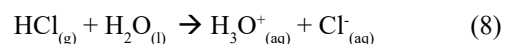
A ação do KOH nos granitos gera dissolução, cuja percolação entre contatos, maclas e microfissuras tornam-se mais abertas, elevando a absorção. A perda de brilho varia entre 9 e 13%, sendo evidenciada pela intensa substituição na maioria das lamelas de biotita por argilominerais e pela formação de argila de coloração branca. Embora a perda de brilho seja levemente maior nos granitos rosas por alterações na biotita e no plagioclásio, nos granitos brancos as alterações minerais são mais pronunciadas pela percolação de óxido de ferro II, formando o hidróxido de ferro III (Equação 7) composto pouco solúvel, e possivelmente a menor perda de brilho se deve à maior quantidade de quartzo nas referidas rochas, que como já foi discutido, não tem tendência a reagir com os grupos hidroxilas.

As alterações nos granitos rosas são evidenciadas na biotita de bordas levemente corroídas com inclusões (esfeno, apatita, allanita) substituídas por argila castanha; no plagioclásio como inclusões, próximos aos contatos e ao longo das clivagens e no feldspato potássico, onde maclas, contatos e fissuras estão preenchidos por argila devido à percolação com KOH. Nos granitos Brancos também ocorre deposição de argila branca entre as lamelas de biotita, contatos entre os cristais de quartzo e de feldspato. A biotita apresenta aspecto corroído e películas de óxido de ferro (alaranjada) próximo ao quartzo. No quartzo as microfissuras, bordas e contatos aparecem mais abertos e fissuras mais nítidas. A absorção do KOH no granito Branco Savana ocorre pela maior porosidade desta rocha.

3.1.4 Ataque com Ácido Clorídrico– HCl (3%)

A comparação visual da placa antes e da placa atacada pelo HCl mostra variação cromática das rochas bem mais intensa quando comparadas aos reagentes anteriormente citados, onde a coloração muda para tonalidades mais claras, “desbotando” a cor rosa dos granitos (Rosa Iracema e Rosa Olinda). Mostram amarelamento da superfície polida e forte branqueamento dos cristais de quartzo e plagioclásio. Os granitos brancos mostram amarelamento das superfícies polidas e branqueamento dos cristais de plagioclásio.

O HCl pode ocasionar as reações químicas mais intensas, pois é um ácido que possui alto grau de ionização, próximo a 100%, ou seja, possui alta concentração de H₃O⁺ livre devido à sua ionização em água:



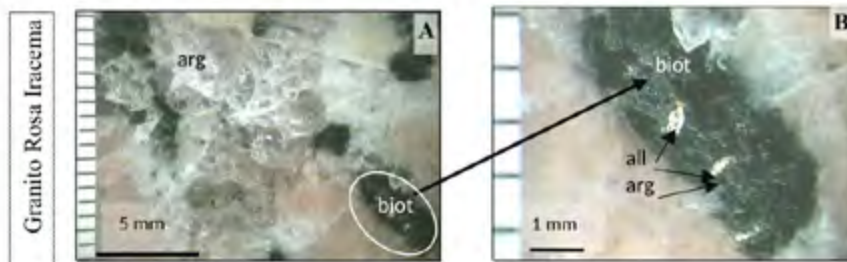


Ilustração A: Plagioclásio esbranquiçado, com formação de argila, quartzo com microfissuras e contatos mais abertos e biotita com alteração e argila nas inclusões de allanita.

Ilustração B: Detalhe da biotita com inclusões de allanita alterada para argila.

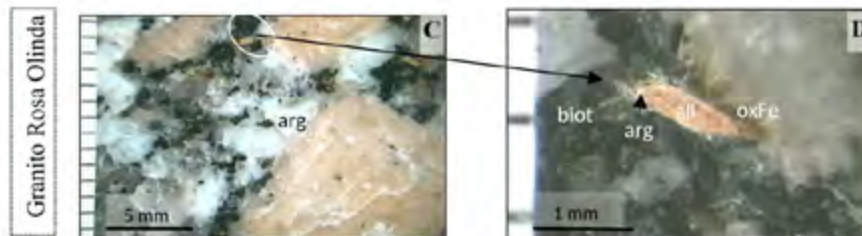


Ilustração C: Plagioclásio esbranquiçado, com argila, maclas do Kfeldspato ressaltadas por argila branca e biotita com substituição de argila nas inclusões de allanita.

Ilustração D: Detalhe da allanita argilizada inclusa na biotita, nas bordas manchas de óxido de ferro penetrando no quartzo.

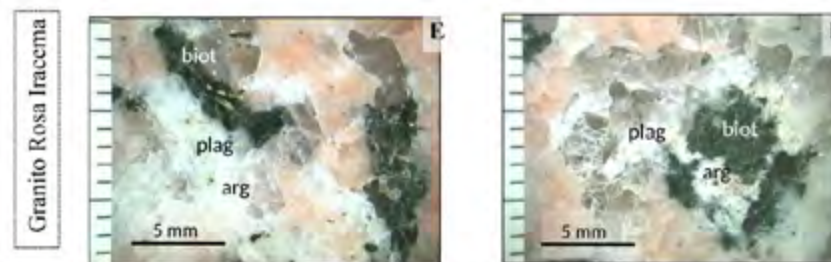


Ilustração E: Plagioclásio esbranquiçado, com formação de argila nos núcleos e biotita com substituição de argila nas inclusões de allanita.

Ilustração F: Quartzo com microfissuras e contatos preenchidos por argila branca e agregado de biotitas alteradas com plagioclásio alterado para argila branca.

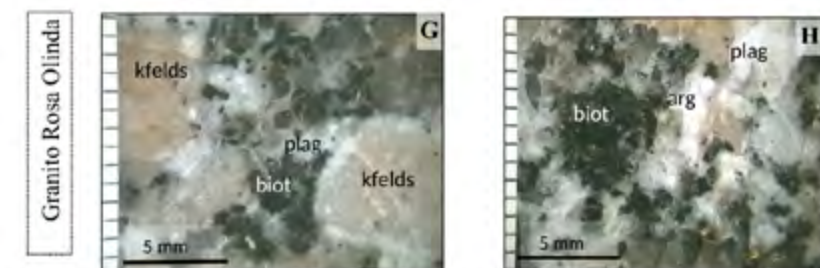
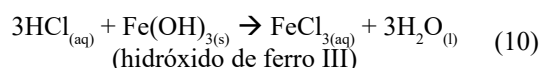
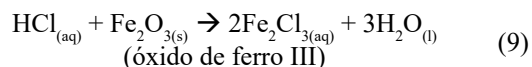


Ilustração G: Plagioclásio esbranquiçado, feldspato potássico com bordas e maclas ressaltadas por argila branca e biotita com leve alteração de material argiloso nas inclusões.

Ilustração H: Plagioclásio esbranquiçado pela formação de material argila branca, agregados de biotita corroída e substituição por argila.

Figura 1 Ilustrações A, B, C e D mostrando o efeito causado pelo ataque do NH_4Cl . Ilustrações E, F, G e H mostram o ataque com NaClO .
 Legenda: all = allanita; arg=argila; biot=biotita; flu=fluorita; Kflds = feldspato potássico; OxFe=óxido de Ferro; plag=plagioclásio; qtz=quartzo

Apesar deste fato, o ataque do composto não se refletiu de forma direta na perda de brilho absoluto (Figura 1). Em todos os granitos, são comuns corrosões e cavidades nas biotitas, que liberando óxidos e hidróxidos de ferro, mancham os minerais ao redor, o que está de acordo com a ação do ácido que solubilizam esses compostos, conforme as equações a seguir:



O ácido percola nas rochas gerando dissolução nos contatos entre os cristais de quartzo, de feldspato e de biotita carreando ferro em solução através dos cristais, transpõe a espessura da placa e causa oxidação no seu dorso, conforme registrado no granito Rosa Olinda.

Nos granitos rosas as alterações ocorrem de forma mais intensa e são mais evidentes nos cristais de biotita, totalmente corroídos, formando cavidades, com substituição por argila amarela e óxido de ferro nos contatos (Figura 2 A-C). Ocorre também intensa formação de argila branca no núcleo de plagioclásios, dissolução de contatos no quartzo, tornando-os mais abertos (Figura 2D).

Nos granitos brancos a alteração é marcada pela corrosão da biotita, com cavidades, lamelas deslocadas, substituição por argila, além de manchas esverdeadas ao redor dos cristais (Figura 2E). Ocorrem porções no plagioclásio com substituição por material argiloso amarelado e forte dissolução no preenchimento de contatos e microfissuras dos agregados de quartzo (Figura 2F). Estas microfissuras previamente registradas na análise petrográfica, sob efeito de dissolução podem contribuir para formar a porosidade secundária (Figura 2 F-G). No Branco Cristal Quartzo a porção lateral da amostra (não polida) mostra dissolução e preenchimento por argila amarelada (Figura 2H).

O ácido clorídrico nos granitos rosas além de ter ocasionado maior redução de brilho (18%) é absorvido pela amostra, indicando um aumento na capacidade de absorção, por meio da dissolução de materiais que preenchem contatos e microfissuras, causando um incremento na permeabilidade, pela interligação dos poros da rocha. A coloração rosa acinzentada foi alterada, gerando aspecto “desbotado” de tonalidade cinza clara pela forte alteração da biotita.

Devido à intensidade das reações ocasionadas pelo ácido clorídrico, foram efetuadas lâminas delgadas visando uma investigação mais aprofundada e uma caracterização petrográfica das transformações mineralógicas geradas pelas reações do ataque químico.

Microscopicamente a maioria das biotitas e micas brancas apresenta bordas corroídas. Alguns cristais de biotita cloritizada mostram franjas em forma de fiapos finos e alongados (Figura 3A). Os feldspatos com alteração para sericita e argilominerais encontram-se mais intensamente alterados, com formação de óxido de ferro e de minerais argilosos pulverulentos (Figura 3B). Nos granitos rosas as allanitas estão substituídas por argilominerais em todo o interior do cristal de forma zonada (Figura 3C). Ocorre anfíbólio intercrescido com biotita, apatita e zircão com aspecto corroído nas bordas e clivagens (Figura 3D).

Nos feldspatos mais próximos à biotita as microfissuras estão preenchidas por argilominerais, com maclas mais abertas formando uma “rede” em alguns pontos (Figura 3B). Em torno de 40% das apatitas, fluoritas intersticiais nas bordas e dentro da biotita parecem afetadas. Ocorre uma grande proporção de fluorita dissolvida entre biotita cloritizada. As lamelas de biotita e a mica branca inclusa em fenocristais de microclínio mostram-se extremamente corroídas (Figura 3 E-F).

3.1.5 Ataque com Ácido Cítrico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

A comparação visual das placas atacadas pelo ácido cítrico mostra variação cromática das rochas para tonalidades mais claras, evidenciada nos granitos rosas, pelo plagioclásio e pelo quartzo com feições esbranquiçadas. O ácido cítrico é um ácido fraco, com grau de ionização em torno de 5 % e possui uma constante de ionização baixa, $K_a = 4 \times 10^{-4}$. Entretanto, foi utilizada uma concentração de 100 g/L ou 0,52 mol.L⁻¹ que em solução fornece uma concentração de íons hidrônios $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de aproximadamente 0,0284 mol.L⁻¹ que é relativamente alta. As reações que ocorreram são semelhantes com as do ácido clorídrico.

Nos granitos brancos ocorre um discreto clareamento dos plagioclásios e uma tonalidade mais avermelhada/acastanhada nos cristais de quartzo. A ação do $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ocasiona as maiores perdas de brilho, entre 14% e 19% (Figura 3), inclusive com alterações mineralógicas mais intensas, possivelmente pela ação conjunta do íon orgânico citrato, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$.

No granito Rosa Iracema a alteração ocorre em porções de plagioclásio substituída por argila branca e depositada nas fissuras e contatos de quartzo, gerando um aspecto desbotado à coloração rosa (Figura 4 A-B). Além destas, as alterações mais frequentes são biotitas cloritizadas corroídas alteradas para argila amarela. Tais alterações causam perda de brilho de 17%. No granito Rosa Olinda as alterações são menos assinaladas, exibem argila branca no núcleo de plagioclásios, nas maclas do feldspato potássico e em alguns quartzos. As biotitas estão alteradas entre as clivagens com argila branca. Minerais acessórios alterados geram óxido de ferro entre fissuras e contatos do quartzo (Figura 4 C-D).

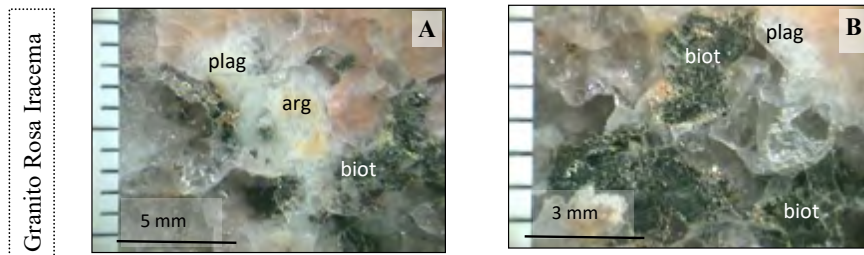


Ilustração A: Zoneamento do plagioclásio com argila amarela, provenientes da alteração da biotita, intensamente corroída e com argila.

Ilustração B: Quartzo com microfissuras e contatos mais abertos, plagioclásio com maclas ressaltadas e oxidadas e biotitas com feições de intensa corrosão e substituição por material argiloso

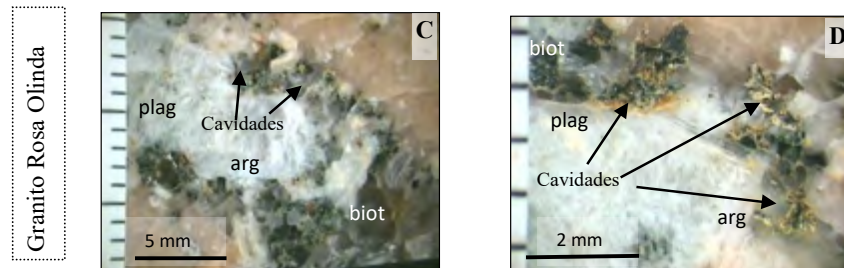


Ilustração C: Plagioclásio com linhas de zoneamento ressaltadas e preenchidas por formação de argila e Biotitas cloritizadas totalmente corroídas formando cavidades.

Ilustração D: Detalhe dos agregados de biotita cloritizada e oxidada com argila amarela, corroída, formando cavidades

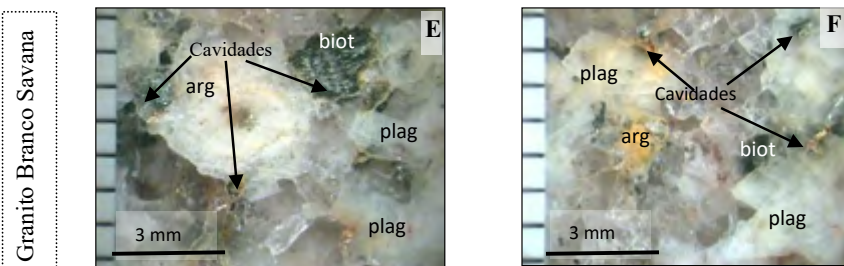


Ilustração E: Plagioclásio zonado com núcleo alterado e quartzo com microfissuras abertas. Biotitas cloritizadas totalmente corroídas, formando argila e cavidades.

Ilustração F: Plagioclásio com alteração de material argila amarelada. Biotitas cloritizadas e muscovitas alteradas.

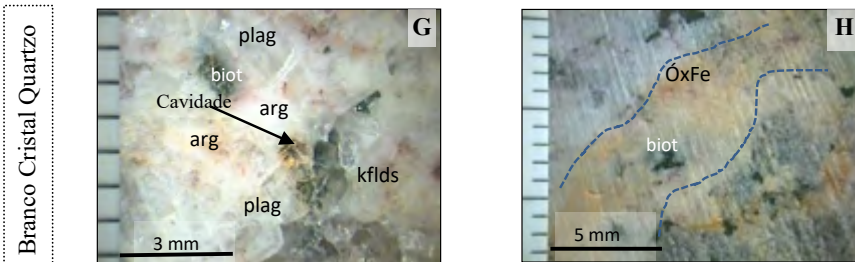
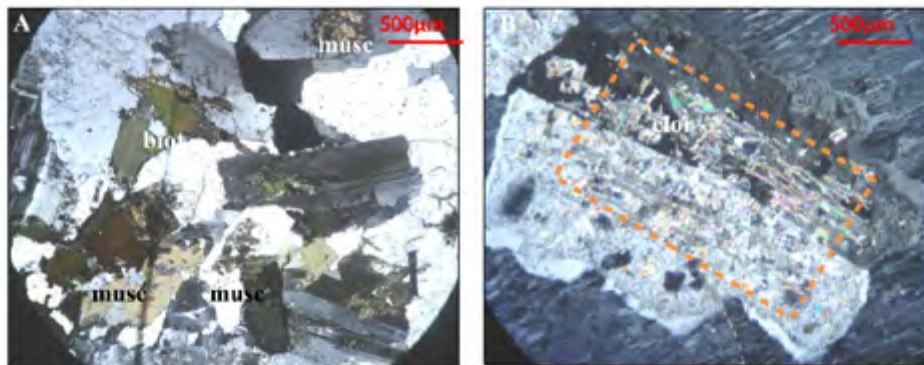


Ilustração G: Plagioclásio com linhas de zoneamento ressaltadas por formação de argila amarelada proveniente da oxidação da biotita. Biotitas cloritizadas totalmente corroídas.

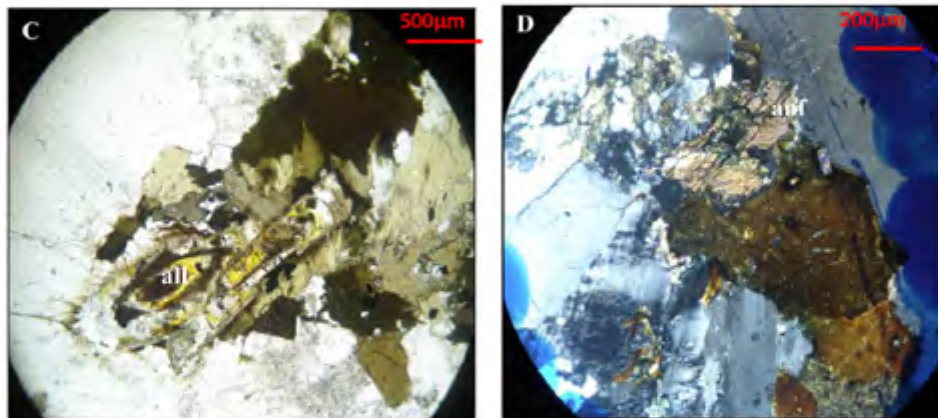
Ilustração H: Lateral da amostra (não polida) com manchas amareladas de oxidação (tracejado), mostrando a percolação do ácido.

Figura 2 Ilustrações demonstrando o efeito causado pelo ataque do ácido clorídrico (HCl) nos quatro granitos. Legenda: all = allanita; arg=argila; biot=biotita; flu=fluorita; Kflds = feldspato potássico; OxFe=óxido de Ferro; plag=plagioclásio; qtz=quartzo



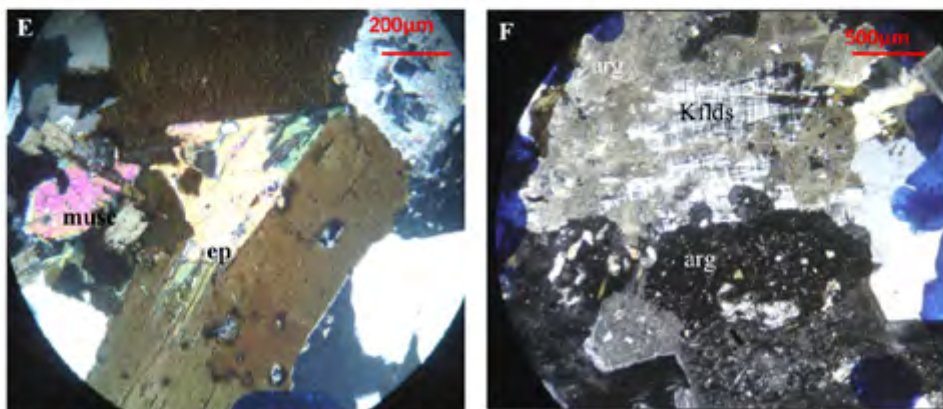
Fotomicrografia A: Cristais de biotita cloritizados com bordos corroídos em forma de fiapos e feldspatos com argilo mineral.

Fotomicrografia B: Cristal de plagioclásio maclado e zonado (tracejado) com lamelas de mica branca na porção interna e alterado para argilo mineral com inclusão de biotita cloritizada.



Fotomicrografia C: Cristais de allanita mectamictizada e alterada para argilo mineral (amarelo) associada ao aglomerado de muscovita e biotita (luz natural).

Fotomicrografia D: Cristal de anfíbólio relíquiario (acima) substituído por biotita.



Fotomicrografia E: Cristais de biotita alterada para muscovita e cristal de epidoto corroído entre as biotitas com inclusões de zircão.

Fotomicrografia F: Cristais de microcliníio com bordas corroídos e com argilominerais. Plagioclásios com alterações para sericita e finas lamelas de muscovita.

Figura 3 Fotomicrografias em luz conoscópica dos granitos Rosa Iracema (A e B) e Rosa Olinda (C, D, E e F) atacados por HCl. Legenda: all = allanita; anf = anfíbólio; arg=argila; biot=biotita; clor = clorita; ep = epidoto; flu=fluorita; Kfids = feldspato potássico; OxFe=óxido de Ferro; musc=muscovita; plag=plagioclásio; qtz=quartzo

Nos granitos brancos também há formação de argila branca no plagioclásio e nos contatos e fissuras dos agregados de quartzo, que aparecem mais abertos. Porém a maior modificação observada é a presença de pontos avermelhados (constituídos por óxido de ferro II) distribuídos nas microfissuras e no interior do quartzo e plagioclásio. As alterações nas biotitas, além das lamelas corroídas com argila branca, são marcadas pela forte corrosão nas fluoritas inclusas (Figura 4 E-F).

A perda de brilho absoluta mais pronunciada no granito Branco Cristal Quartzo, em relação ao Savana, ocorre devido à formação de argila nos plagioclásios de tamanhos maiores e maior quantidade de minerais de alteração (Figura 4 G-H). A coloração esverdeada com aspecto fosco, em alguns plagioclásios, também contribuiu para a elevada perda de brilho. As alterações cromáticas somadas à elevada perda de brilho demonstram a baixa resistência dos granitos ao ácido cítrico, sobretudo do Rosa Iracema e Branco Cristal Quartzo.

3.2 Correlação entre Resistência ao Ataque Químico e Propriedades Mineralógicas

A correlação das características mineralógicas dos quatro tipos graníticos com os resultados dos testes de alterabilidade química evidencia a influência dos parâmetros petrográficos na resistência dos granitos ao ataque químico. A análise petrográfica das quatro fácies foi realizada por Mattos (2005) e Mattos *et al.* (2013).

Visando avaliar se a perda de brilho estaria associada às variações mineralógicas, as médias de brilho antes e após os ataques foram correlacionadas com as proporções mineralógicas de feldspato potássico, plagioclásio, quartzo e micas, representadas na Figura 5.

A maior perda de brilho apresentada pelos granitos rosas (Iracema e Olinda) relacionam-se às suas menores proporções de quartzo e maiores teores de micas (biotita, clorita e mica branca) em relação aos granitos brancos (Figura 5). O quartzo é o mineral de maior resposta ao polimento nos granitos, devido à sua ausência de clivagens,

gerando elevado lustro. As micas (biotita, clorita e mica branca) não permitem um “fechamento completo” da superfície por apresentar estrutura em folhas, devido aos diversos planos de clivagens, gerando pequenas “cavidades”, que comprometem o polimento da rocha. Com a ação dos reagentes, o efeito de corrosão na biotita é intensificado e registrado por meio da perda de brilho, como pode ser observado na Figura 5. Da mesma forma as alterações sobre o plagioclásio, com formação de material argiloso conduzem a maior perda de brilho.

A menor perda de brilho nos tipos graníticos brancos, que apresentam maior proporção de quartzo é coerente, visto que o quartzo é mais resistente ao ataque dos ácidos devido à sua composição química (SiO₂), principalmente quando comparado aos feldspatos, que apresentam K, Na e Ca, elementos bastante instáveis em contato com os reagentes. Apesar das proporções composicionais serem muito semelhantes entre os granitos brancos o Branco Savana apresenta a menor perda de brilho devido à presença reduzida de minerais de alteração (clorita, muscovita, sericita, argilo minerais, óxido/hidróxido de ferro) quando comparados ao granito Branco Cristal Quartzo.

3.3 Interpretações dos Resultados

Os reagentes que apresentaram maior poder de ataque foram os ácidos cítrico e clorídrico e secundariamente o hidróxido de potássio. Os ácidos provocaram as maiores reações por meio de dissoluções e corrosões intensas, sobretudo nos minerais que já detinham certo grau de alteração antes do ataque químico. O ácido cítrico por não ser absorvido pela porosidade das rochas, permaneceu mais tempo em contato com as amostras e gerou as maiores perdas de brilho e maior ação corrosiva sobre os minerais. Já o hidróxido de potássio, ainda que não tenha causado corrosões minerais, ocasionou dissolução e absorção acentuada sobre todos os quatro tipos graníticos, corroborado pela maior perda de volume do reagente após o ensaio (Tabela 4).

Rochas		Rosa Iracema	Rosa Olinda	Branco Savana	Branco Cristal quartzo
Alteração mineral antes do ataque		média	baixa	média	média à alta
Reagente mais agressivo	Alteração mineral	ácido cítrico e clorídrico	ácido cítrico e clorídrico	ácido cítrico e clorídrico	ácido cítrico e clorídrico
	Perda de brilho	mais elevada	média	baixa	baixa à média
Absorção		baixa à média	baixa	mais elevada	mais elevada à média
Perda de reagente		baixa	baixa	alta	média

Tabela 4 Resumo dos resultados obtidos no ataque químico para os 4 tipos graníticos.

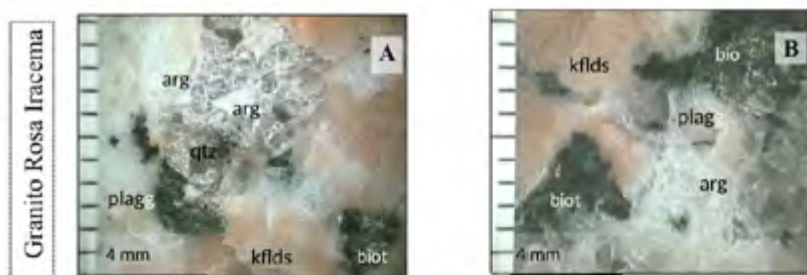


Ilustração A: Plagioclásio esbranquiçado, com formação de argila branca no cristal, nos contatos e nas microfissuras do quartzo e biotita com feições de corrosão.

Ilustração B: Quartzo com microfissuras e contatos mais abertos, plagioclásio com maclas ressaltadas e biotitas alteradas com feições de corrosão e substituição por material argiloso.

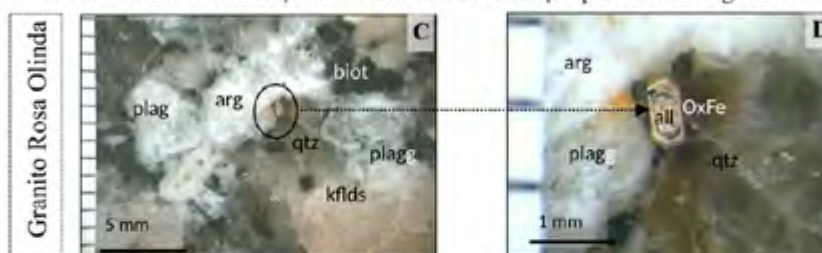


Ilustração C: Plagioclásio esbranquiçado com argila no centro, feldspato potássico com maclas ressaltadas pela alteração, biotita preservada e allanita alterada.

Ilustração D: Detalhe do cristal de allanita zonada e argilizada (indicada pela seta) com óxido de ferro migrando para microfissuras.

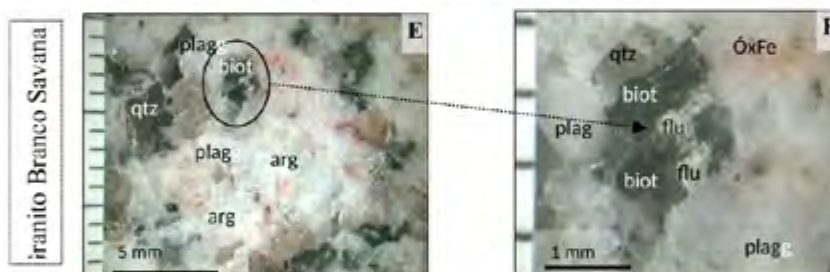


Ilustração E: Plagioclásio com alteração para argila branca e óxido de ferro, quartzo com contatos preenchidos por argila e biotitas com inclusões alteradas.

Ilustração F: Detalhe de cristal de biotita alterada com inclusões de fluorita corroídas (indicada pela seta), ocorre também óxido de ferro nas microfissuras dos cristais.

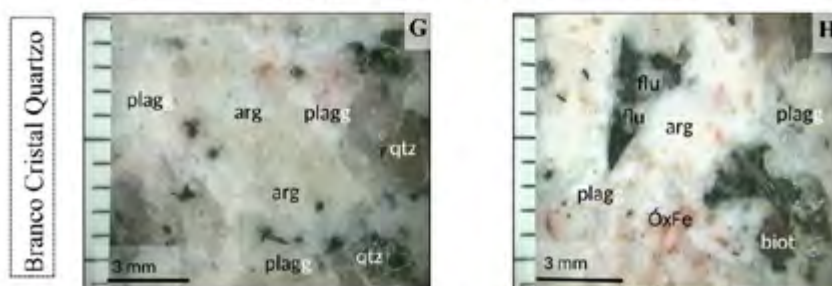


Ilustração G: Plagioclásio alterado para argila no centro (tonalidade esverdeada) e linhas com formação de argila branca, além de quartzo com microfissuras abertas.

Ilustração H: Plagioclásio com núcleo alterado para argila com pontos vermelhos de oxidação e biotita alterada com pequenas inclusões de fluorita corroída.

Figura 4 Ilustrações demonstrando o efeito causado pelo ataque do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) nos quatro granitos. Ilustrações obtidas de lupa. Legenda: all = allanita; arg=argila; biot=biotita; flu=fluorita; Kflds = feldspato potássico; OxFe=óxido de Ferro; plag=plagioclásio; qtz=quartzo

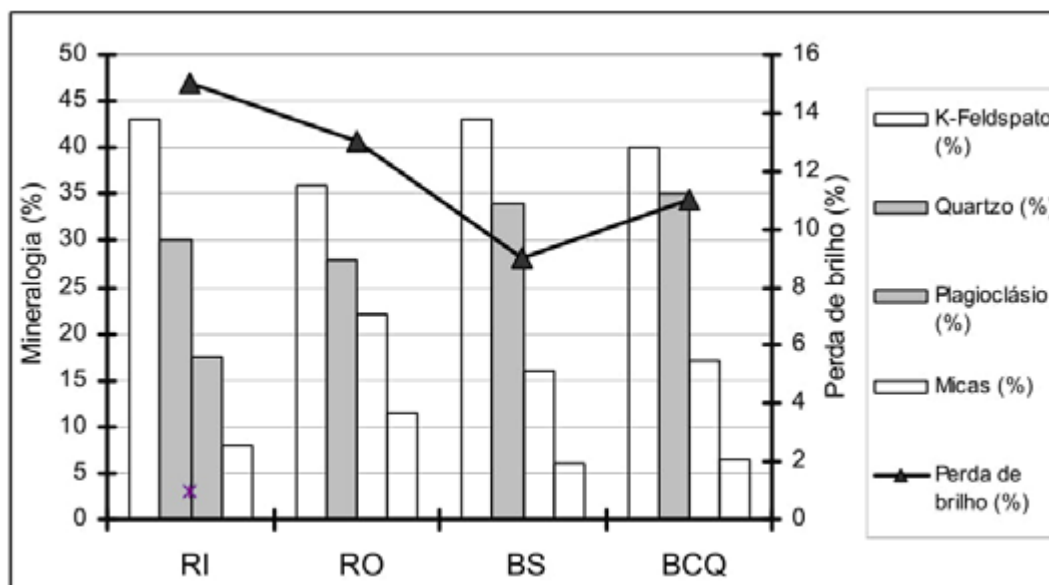


Figura 5 Correlação das proporções mineralógicas com a média de perda de brilho nos quatro granitos. RI: Rosa Iracema, RO: Rosa Olinda, BS: Branco Savana e BCQ: Branco Cristal Quartzzo.

A correlação entre mineralogia e resistência ao ataque químico apresenta-se coerente, principalmente a relação inversa entre perda de brilho e quantidade de quartzo (Figura 5). Da mesma forma a correlação entre absorção, porosidade, microfissuras e perda de reagente mostraram-se direta (Tabela 4). Esta constatação indica que, para entender o comportamento das rochas atacadas, os resultados devem estar sempre relacionados com a mineralogia, as características petrográficas e os índices físicos (Mesquita, 2002; Frascá, 2003; Mattos *et al.* 2013; Silva, 2015; Silva, 2016 e Leal-Neto, 2017).

Os granitos ornamentais do stock granítico Serra do Barriga, embora apresentem diferenças de granulação e de proporções mineralógicas, reagem de forma muito semelhante aos agentes agressivos, com alterações cromáticas e minerais sutis, podendo ser consideradas rochas resistentes ao ataque químico. Entretanto comparando-se granitos brancos e rosas, os primeiros são mais resistentes, visto que suas reações não se mostram destrutivas e os rosas apresentam maior perda de brilho e corrosão nos minerais devido à maior proporção de feldspatos e minerais máficos, tornando os efeitos de alteração mais aparentes. Os reagentes com maior poder sobre os granitos foram os ácidos cítrico e clorídrico, com maiores corrosões e perdas de brilho das rochas. Embora os granitos mostrem-se relativamente resistentes, deve-se evitar exposições prolongadas às substâncias que contenham HCl ou $C_6H_8O_7$,

além do KOH que apresentam poder agressivo sobre estas rochas.

4 Conclusões

Os granitos ensaiados podem ser amplamente utilizados em obras civis, tanto em ambientes internos quanto externos. Entretanto, diante dos resultados obtidos neste estudo, devem ser evitados o contato destes granitos com sucos de frutas ácidas e vinagres ao longo do uso para que se possa manter as condições estéticas. Recomenda-se que devem ser evitados produtos de limpeza ácidos (ácido muriático); alcalinos (soda cáustica) e compostos à base de amônia.

Ainda que os granitos se mostrem relativamente resistentes, todas os reagentes contidos nos produtos de limpeza apresentaram algum poder agressivo, principalmente no tocante aos ácidos e ao hidróxido. Recomenda-se que os cuidados quanto à limpeza e a manutenção devam ser realizados utilizando-se apenas um pano úmido com sabão neutro diluído.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, por meio do processo no 141388/2012-1 (Bolsa de Formação de Pesquisador Doutorado), que tornou possível a realização deste trabalho.

6 Referências

- ABNT. 1997. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da Resistência ao Ataque Químico. *Norma NBR 13818/H*, Rio de Janeiro, 5p.
- Aires-Barros, L. 1991. *Alteração e Alterabilidade de Rochas*. Portugal, Instituto Nacional de Investigação Científica, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 382p.
- Carvalho, C.S. 2010. *Estudo do comportamento tecnológico e de alterabilidade das rochas ornamentais silicáticas Verde Amazonas, Preto Cajugram e Bege Ipanema*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Dissertação de Mestrado, 148p.
- Frasca, H.B.O. 2003. *Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 264p.
- Leal-Neto, A. 2017. *Caracterização tecnológica de rochas ornamentais pegmatíticas do Seridó Oriental Paraibano - Pedra Lavrada/PB*. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 202p.
- Mattos, I.C. 2005. *Geologia, petrografia, geoquímica, comportamento físico-mecânico e alterabilidade das rochas ornamentais do stock Granítico Serra do Barriga, Sobral (CE)*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 260p.
- Mattos, I.C.; Nogueira-Neto, J.A. & Artur, A.C. 2013. Caracterização petrográfica e tecnológica de granitos ornamentais do stock Granítico Serra do Barriga - Sobral/CE. *Revista Geociências UNESP (Online)*, 32(2): 247-268.
- Mesquita, M.P.S. 2002. *Composição, estruturas, propriedades tecnológicas e alterabilidade dos granitos ornamentais do stock Morrinho, Santa Quitéria (CE)*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 171p.
- Ribeiro, R.C.C.; Correia, J.C.G.; Moraes, J.M. & Caranassios, A. 2008. Estudo de alterabilidade de rochas silicáticas para aplicação ornamental. In: SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 48p.
- Silva, F.D.O. 2016. *Avaliação da cor e da taxa de exalação de radônio de rochas graníticas através de ciclos de envelhecimento acelerado*. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 157p.
- Silva, S.A. 2015. *Alteração acelerada do calcário Bege Bahia: um ensaio de predição de perda de sua intensidade de brilho em fachadas sob condições tropicais metropolitanas, em orlas litorâneas*. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Tese de Doutorado, 151p.
- Tavares-Junior, S.S. 1992. *Caracterização litoquímica e geocronologia Rb/Sr das rochas granitóides e ortogneisses da região de Santa Quitéria-Sobral, NW do Ceará*. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Pará, Dissertação de Mestrado, Belém, 143 p.