

NATUREZA DO TRABALHO: TRABALHO DE PERÍCIA

Resumo: *Este trabalho teve como objetivo avaliar as causas de ocorrência de manchamento em placas de granito. Para o desenvolvimento deste trabalho foram avaliadas placas de granito retiradas do local de instalação, já com a manifestação patológica em avaliação, e placas novas. Em laboratório foram realizadas análise visual, através de vista desarmada e lupa, avaliação da absorção de água e das características mineralógicas das placas e das manchas, para posterior avaliação do problema e proposição de medidas para correção/evitar as manifestações verificadas. As manchas amareladas verificadas nas placas de granito foram causadas pela presença de minerais na constituição da peça que apresentam íons de ferro em sua composição. A oxidação do ferro resulta na formação dos seus óxidos que imprimem a coloração amarelo-acastanhada na placa. Atuam ainda negativamente, o valor de absorção de água da placa em próximo de limites superiores e as condições de uso. A seleção de materiais visa solucionar estes problemas reduzindo a taxa de alteração dos materiais e aumentando a sua vida útil dentro dos aspectos estéticos e mecânicos projetados.*

Palavras-chave: *Patologias, Placas de granito, Manchamento, Difração de raios-X, Seleção de materiais.*

1. Introdução

O fato gerador deste trabalho foi a necessidade de avaliação da ocorrência de manchas em placas de granito. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar as causas destas manchas e, se possível, propor medidas para sua eliminação.

Para o desenvolvimento deste trabalho foram avaliadas placas de granito retiradas do local de instalação, já com a manifestação patológica em avaliação, e placas novas. Em laboratório foram realizadas análise visual, através de vista desarmada e lupa, avaliação da absorção de água e das características mineralógicas das placas e das manchas, para posterior avaliação do problema e proposição de medidas para correção/evitar as manifestações verificadas.

2. Identificação das Amostras e Características do Sistema de Revestimento

Para o desenvolvimento deste estudo foram enviadas ao laboratório amostras de placas de granito sem uso (não instaladas) e usadas, retiradas dos locais onde estavam assentadas.

3. Características do Sistema de Revestimento e Informações sobre a Patologia

Em resposta a questionário sobre o problema em estudo, o contratante forneceu as seguintes informações:

- .. Dimensões das placas: 50 cm x 60 cm.
- .. Material de fixação: argamassa produzida com areia industrializada de gnaiss e cimento CII E32.
- .. Local de uso: piso de banheiro.
- .. Tempo para aparecimento da patologia: a alteração da aparência das placas de granito foi verificada aproximadamente 1 mês após o assentamento.

4. Avaliação do Manchamento das Placas

4.1. Inspeção Visual

- .. Objetivo: avaliar as características macroscópicas das placas de rocha.
- .. Equipamento/Procedimento: inspeção das placas a “olho nu” e utilizando lupa estereoscópica, OPTON, em ampliações de 20X e 40X.
- .. Preparo das amostras: o material foi analisado conforme fornecido e após fratura para avaliação da seção transversal da placa.
- .. Resultados e Discussão:

A observação das placas de rocha usadas em comparação com as sem uso revela a mudança da aparência da superfície polida da peça com o aparecimento de manchas amareladas e perda de brilho (Figura 1).



Figura 1 – Comparação do aspecto visual das placas de rocha identificadas como sem uso e usadas (imagem da superfície polida).

Nas placas usadas, as manchas amareladas na superfície são verificadas, especialmente, ao redor de minerais de coloração escura (Figura 2). Algumas regiões amareladas na superfície não se encontram diretamente associadas à mineral escuro na face polida, mas estão relacionadas com estes minerais sob a superfície conforme pode ser visualizado nas Figuras 3 e 4 que apresentam imagens da superfície polida juntamente com seção transversal da placa de rocha. Na seção transversal da Figura 4 também se observa ligeira alteração nos contornos dos minerais rosa-avermelhado. Conforme mostrado na Figura 5, minerais pretos alterados são identificados em toda a espessura da seção das placas usadas.

Manchas desta natureza (Figuras 2 a 5), amarelo-acastanhadas e associadas a contorno de grãos, estão usualmente relacionadas com a ocorrência de oxidação de minerais que apresentam ferro em sua composição, resultando na formação de óxidos de ferro que apresentam esta coloração característica.

Nas placas novas (sem uso), foi observada a presença de depósitos castanhos na superfície do verso da placa (face não polida) (Figura 6). Estes depósitos encontram-se distribuídos aleatoriamente ao longo de toda a região (Figura 7) e também concentrados sobre os minerais escuros (Figura 8). O material com disposição mais generalizada no verso da placa é característica da oxidação de resíduo da gralha metálica utilizada na mistura abrasiva de serragem dos blocos de granito durante o beneficiamento. Na região sobre os minerais escuros acredita-se em contribuição do processo de alteração verificado para a rocha em geral (superfície e volume). Estes óxidos podem migrar para o interior do material no

assentamento e nos processos de molhagem e secagem da placa de rocha durante o uso, alterando as suas características iniciais.

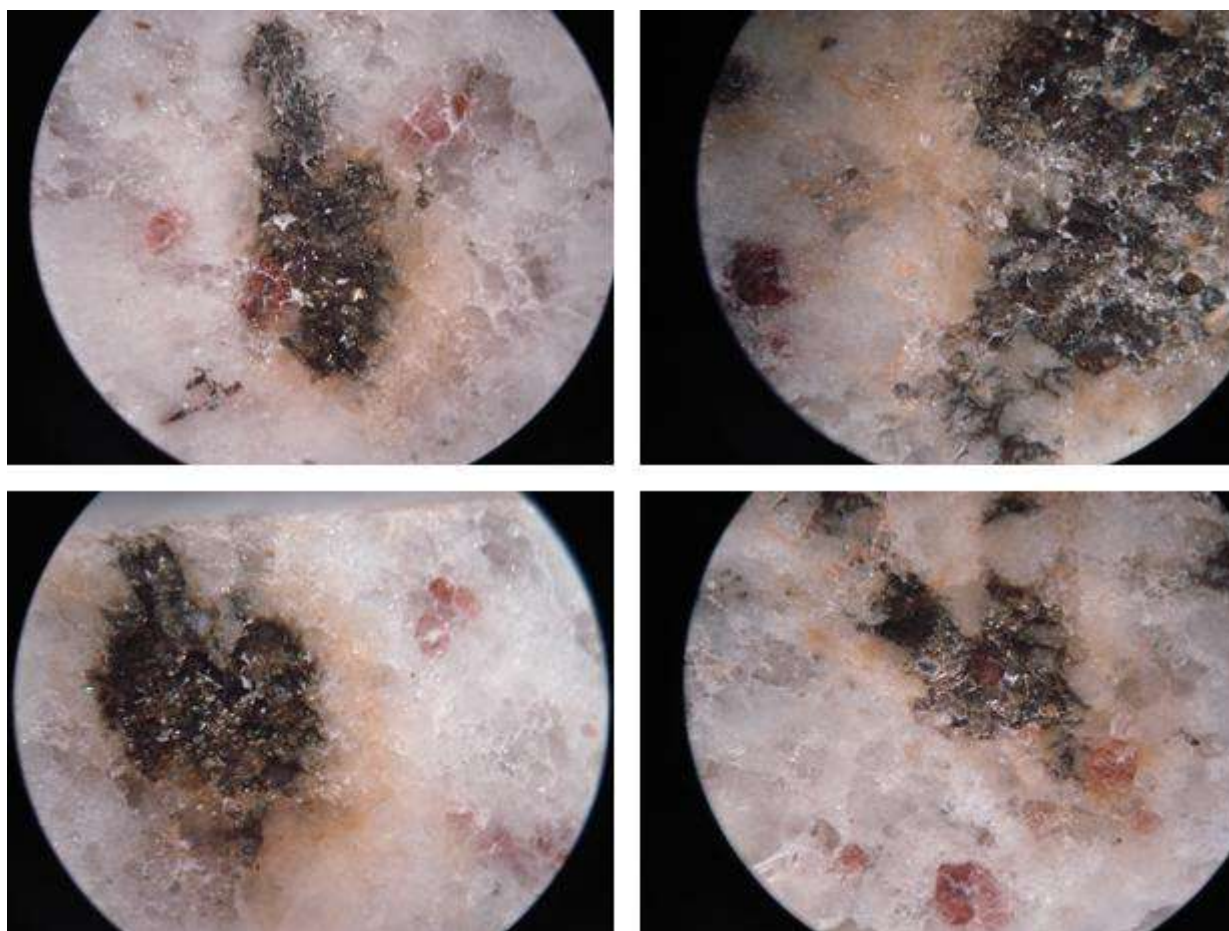


Figura 2 – Detalhes da superfície da rocha mostrando as manchas amareladas associadas com minerais de cores escuras (20X e 40X).

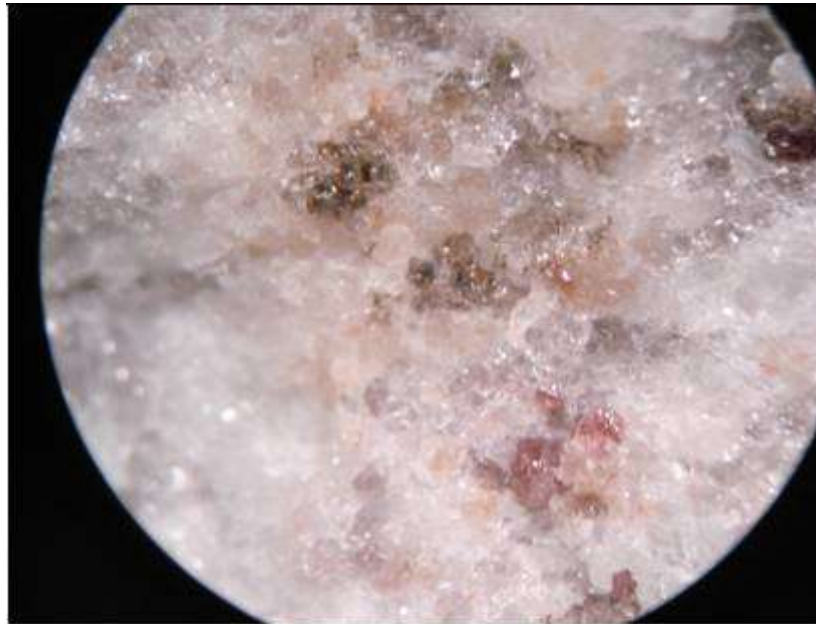


(a)



(b)

Figura 3 – Detalhes de região amarelada na superfície devido à presença dos minerais escuros na seção transversal da rocha sob a superfície. (a) Superfície polida e (b) seção transversal (20X).



(a)



(b)

Figura 4 – Detalhes de região amarelada na superfície devido à presença dos minerais escuros na seção transversal da rocha sob a superfície. (a) Superfície polida e (b) seção transversal (20X).

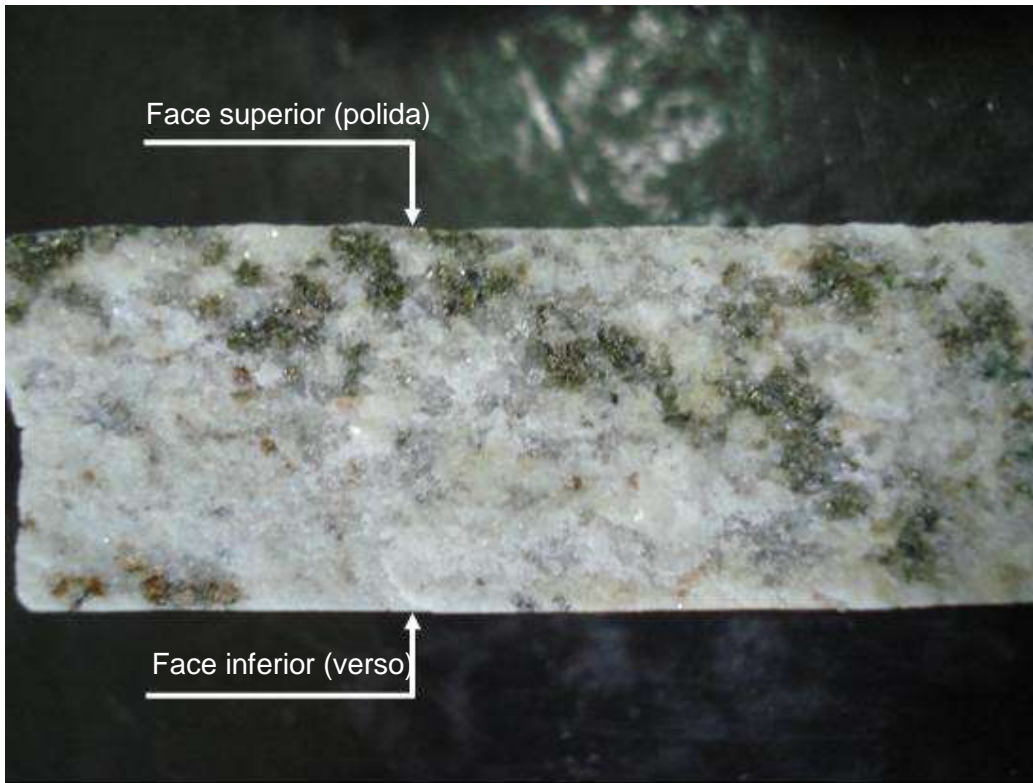


Figura 5 – Detalhe da presença de minerais pretos alterados ao longo de toda a espessura da placa de granito.



Figura 6 – Verso da placa de granito com depósitos castanhos.



Figura 7 – Imagem ampliada (20X) dos depósitos castanhos característicos de resíduo de granalha oxidada.

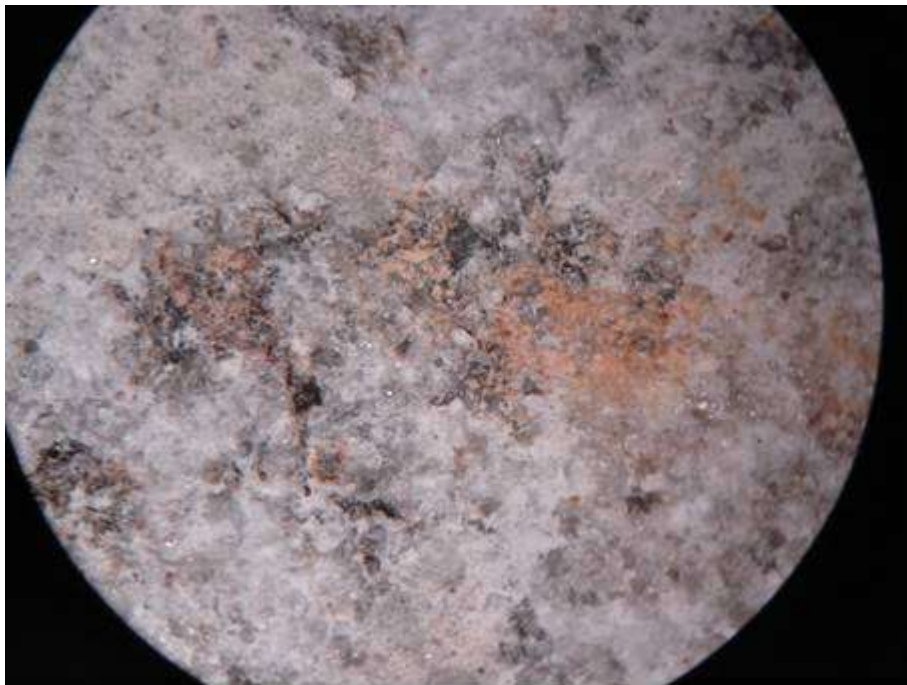


Figura 8 – Imagem de manchamento no verso da placa associada com minerais escuros (20X).

Na placa usada também foi observada perda de brilho na superfície polida. O brilho é o resultado dos efeitos de reflexão especular, reflexão difusa e absorção da luz incidente (Figura 9). A reflexão idealmente especular, em que a luz é refletida

predominantemente em uma única direção, fornece informações apenas sobre a natureza da própria fonte de luz incidente. Quando a luz é refletida em várias direções, devido às irregularidades da superfície incidente, tem-se a reflexão difusa. O fenômeno de absorção concorre com a parcela total de luz refletida (especular e difusa) afetando o brilho máximo a ser oferecido pelo material, sendo dependente da natureza do material. O processo de polimento consiste basicamente em reduzir a rugosidade superficial até um limite no qual a parcela especular da luz refletida prevaleça sobre a parcela de luz refletida de modo difuso, aumentando o brilho.

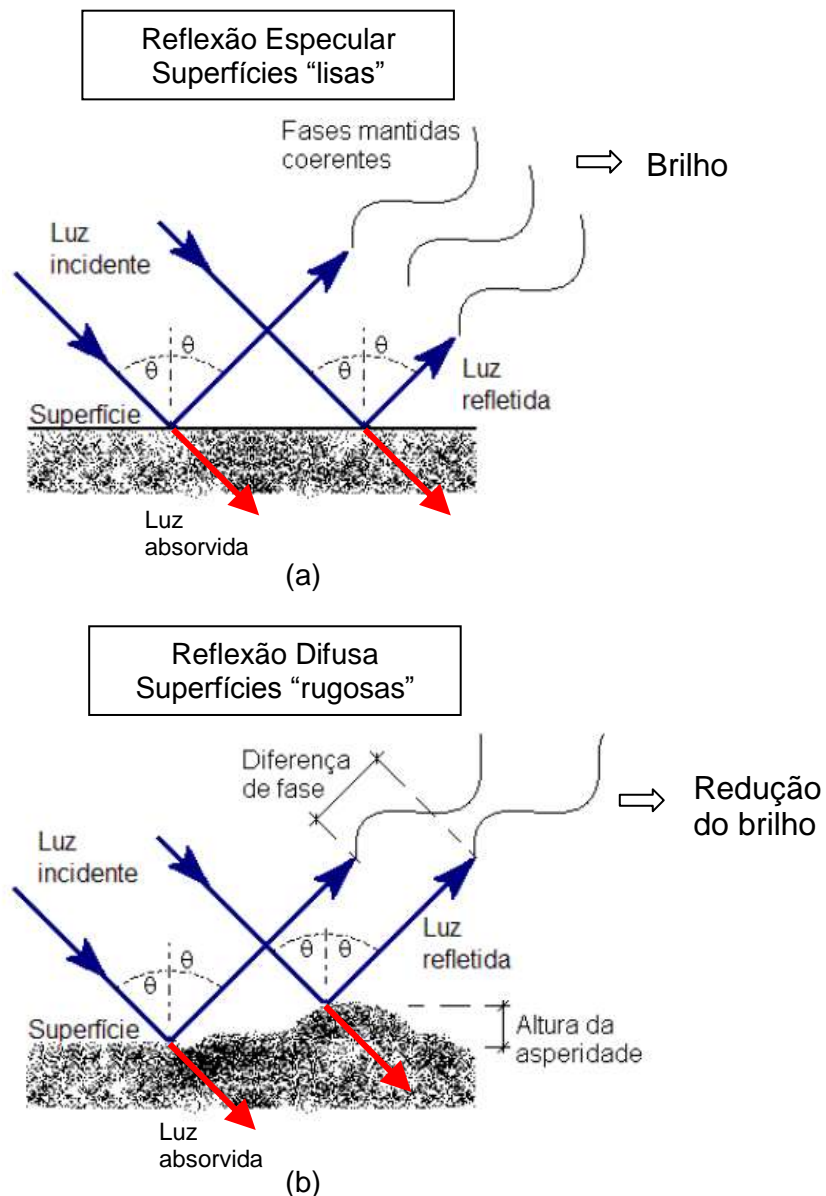


Figura 9 – Fenômenos de absorção e reflexão (a) especular e (b) difusa em materiais.

Neste sentido, a perda de brilho da superfície da placa está associada com o aumento da irregularidade superficial da face polida. As imagens das Figuras 11 e 12 mostram que o material usado apresenta um maior grau de fissuramento intergranular e transgranular quando comparado com o sem uso, justificando a alteração observada no brilho.

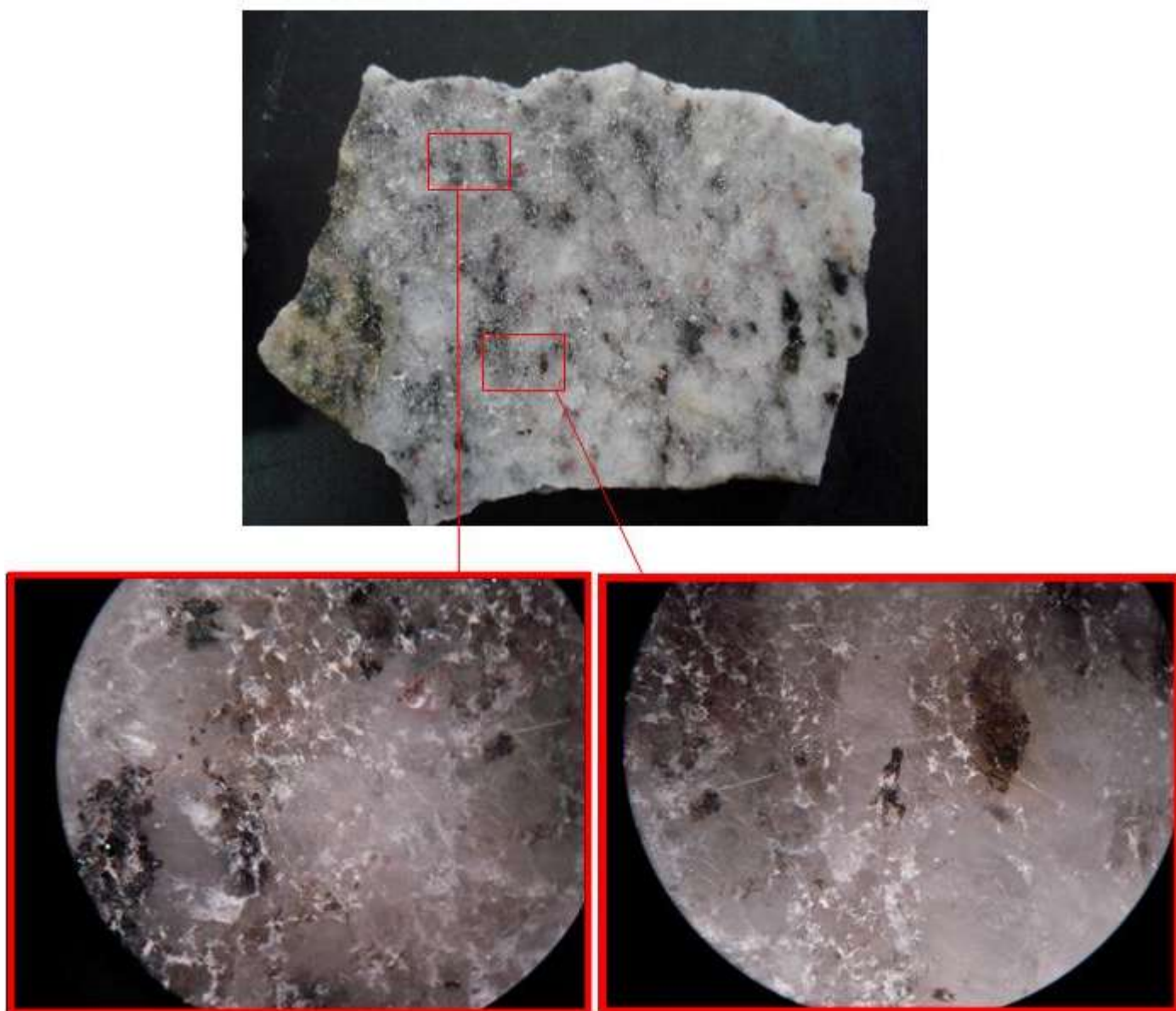


Figura 10 – Aspectos da superfície da placa usada mostrando irregularidades superficiais promovidas por microfissuras intergranulares e transgranulares (sem ampliação e 20X).

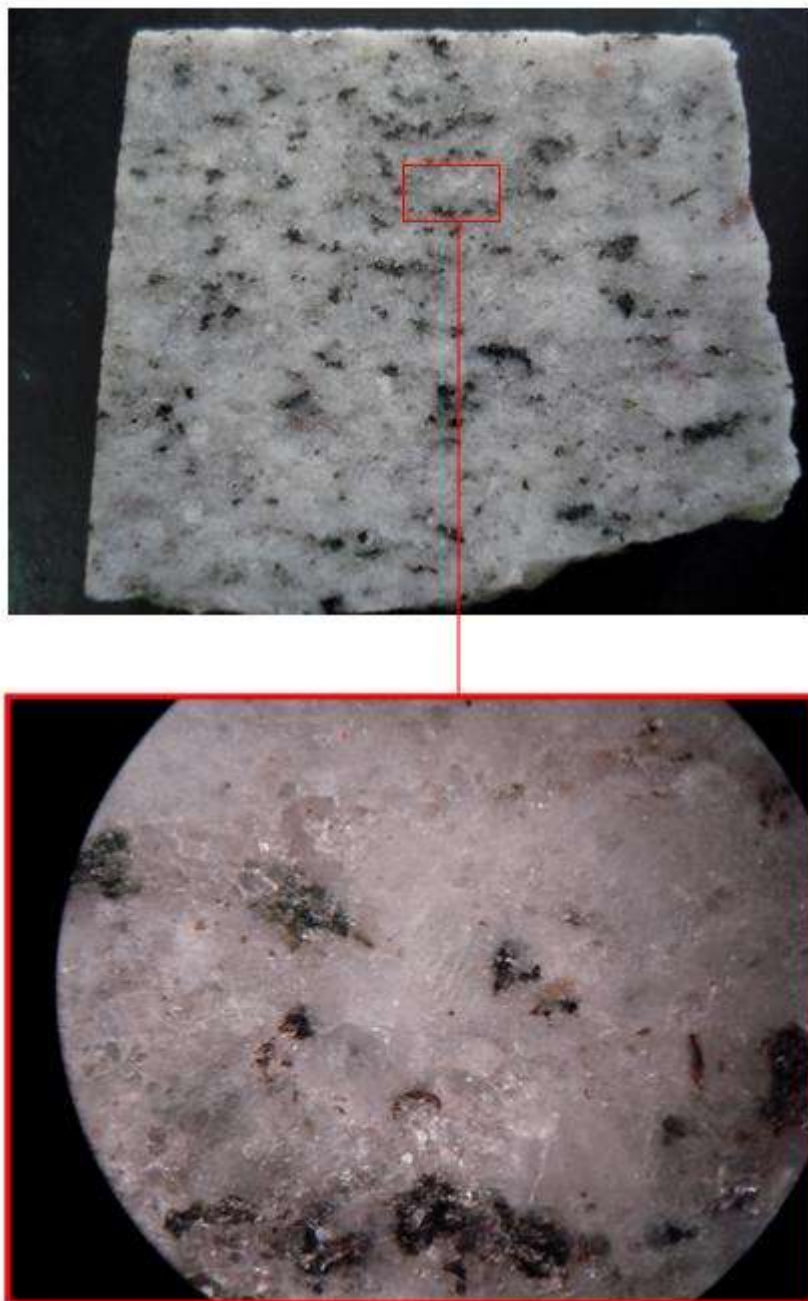


Figura 11 - Aspectos da superfície da placa sem uso mostrando baixo grau de irregularidades superficiais (sem ampliação e 20X).

A avaliação do verso da placa usada revela que o assentamento não foi realizado de forma a maior parte do verso da placa ficasse em contato direto com a argamassa utilizada para a fixação (Figura 12). Este aspecto pode favorecer alteração diferenciada na placa de rocha, pela fixação e contato parcial da placa de revestimento com o cimento e seus sais solúveis.



Figura 12 – Fotografia indicando que nem todo o verso da placa de rocha ficou em contato com a argamassa de assentamento.

Um resumo das principais informações obtidas na inspeção visual das amostras está mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumo da inspeção visual.

Fenômeno		Placa sem uso	Placa usada
Manchas amareladas		0	+++
Perda de brilho		0	++++
Alteração dos minerais escuros	Superfície	0	+++
	Seção transversal	0	+++
	Verso	0	+++
Alteração dos minerais rosa-avermelhados	Superfície	0	+
	Seção transversal	0	++
	Verso	0	0
Grau de fissuramento		+	+++
Presença de óxidos de ferro no verso resultante do beneficiamento		+++	ND

Legenda: o: inexistente;
+: ligeira manifestação;
++: média manifestação;
+++: intensa manifestação;
++++: manifestação observada em toda a amostra;
ND: não detectável em função da placa ter sido assentada.

4.2. Absorção de Água

.. Objetivo: determinar o valor de absorção de água para as placas de granito.
.. Equipamentos: balança analítica com precisão de 0,1mg, bomba de vácuo, estufa.

.. Procedimento: o ensaio foi realizado através dos procedimentos preconizados pela NBR 12.766/92 - Rochas para revestimento: determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água aparente.

.. Preparo das amostras: foram ensaiados pedaços de placa de rocha obtidos das peças sem uso obtidos a partir da fratura das mesmas.

.. Resultados:

O valor médio (n=6) determinado para a absorção de água das placas sem uso foi calculado em $(0,38 \pm 0,03)\%$.

A absorção de água, utilizada como uma medida indireta do grau de fissuramento da placa, juntamente com as características mineralógicas das placas de rocha, são considerados os parâmetros mais importantes associados à alterabilidade de uma rocha em uso. Altos valores de absorção de água implicam em baixa durabilidade e redução da resistência mecânica com o tempo.

A ASTM C615 (Standard Specification for Granite Dimension Stone) especifica que os valores de absorção de água devem ser inferiores ou iguais a 0,4%. Desta forma, o material em análise encontra-se no limite superior dos valores recomendados para utilização.

4.3. Análise Mineralógica

.. Objetivo: identificar as fases cristalinas presentes nas placas novas e usadas, bem como avaliar alterações nos materiais.

.. Equipamento/Procedimento: esta análise foi realizada através das técnicas de difração de raios-X (XRD) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro PW 1710, da Philips, que utiliza a radiação $K\alpha - Cu$ com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. A avaliação foi realizada na faixa de 2θ compreendida entre 3° e 50° , com passo de $0,02^\circ$. Os espectros de FTIR foram obtidos através do equipamento Spectrum 1000, da Perkin Elmer. Em função da característica dos materiais, foi utilizada a técnica de reflectância difusa com KBr como dispersante. Para a obtenção dos espectros foram realizadas 32 varreduras na faixa de número de onda compreendida entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e intervalo de 1 cm^{-1} .

.. Preparo das amostras: para as análises amostras representativas das placas sem uso e usadas foram cominuídas até que 100% fosse passante na peneira de 100 mesh. Foram feitas análises com maiores concentrações de minerais específicos para identificação do mineral e de eventuais alterações.

.. Resultados:

O difratograma obtido para amostra representativa das placas sem uso está mostrado na Figura 13.

A partir da comparação com fichas padrão, identificam-se quartzo (SiO_2), feldspatos dos tipos calco-sódico ($(\text{Ca,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) e potássico (KAlSi_3O_8), granada ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$) e biotita ($\text{K}(\text{Fe,Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) como os principais componentes da rocha.

Para a complementação da análise dos minerais escuros, devido ao seu maior envolvimento com a patologia em estudo, análises de XRD e FTIR foram realizadas utilizando maiores concentrações destes grãos (Figura 14 e Figura 15). Foi identificado que esta fase é constituída especialmente de biotita ($\text{K}(\text{Fe,Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), com menores quantidades de hornblenda ($(\text{Ca,Na})_{2-3}(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{AlSi})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$). Ressalta-se que picos dos outros constituintes da rocha também são verificados nas curvas devido a se tratar de uma análise com maior concentração da fase em análise, mas que não exclui os outros componentes.

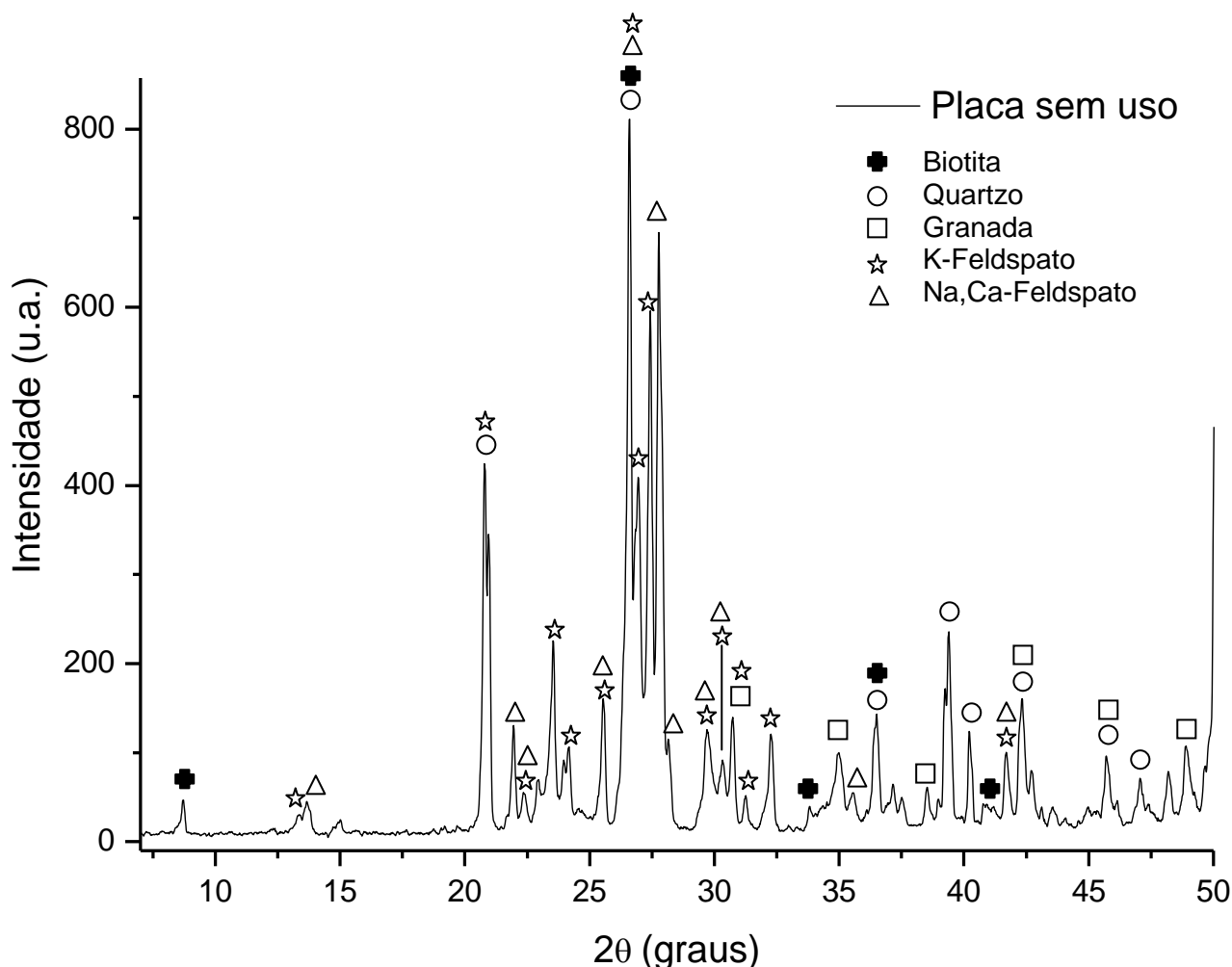


Figura 13 – Difratograma típico obtido para a amostra sem uso.

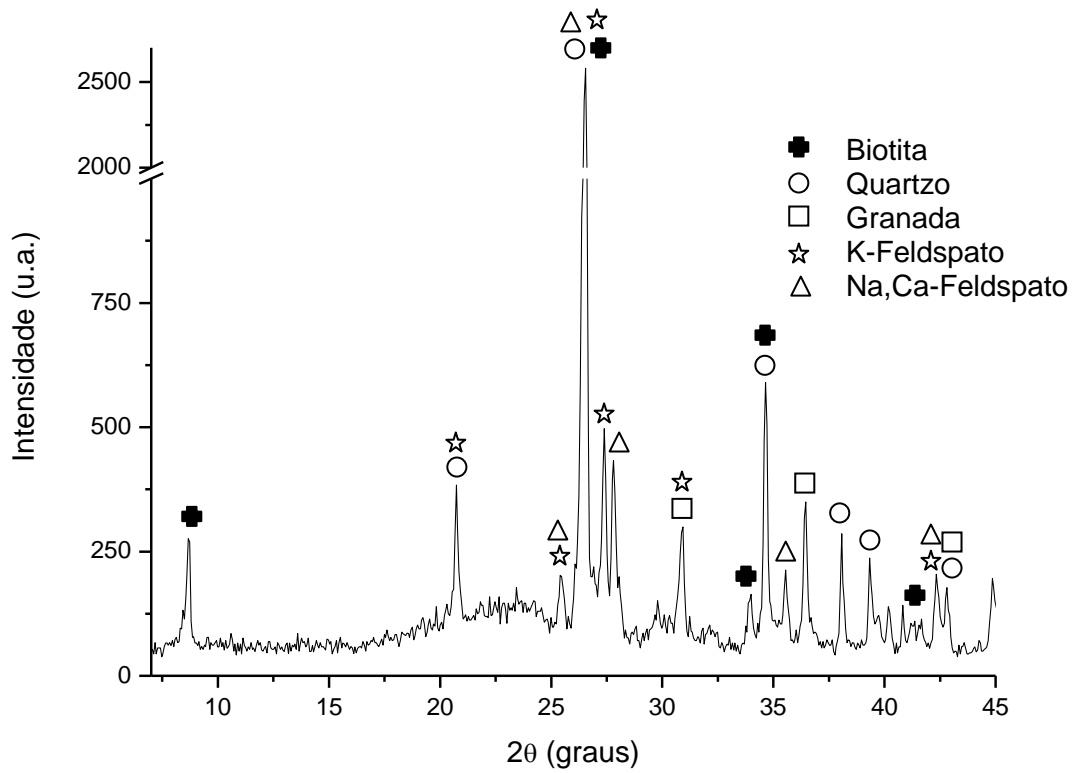


Figura 14 – Difratoograma coletado para amostra rica na fase escura.

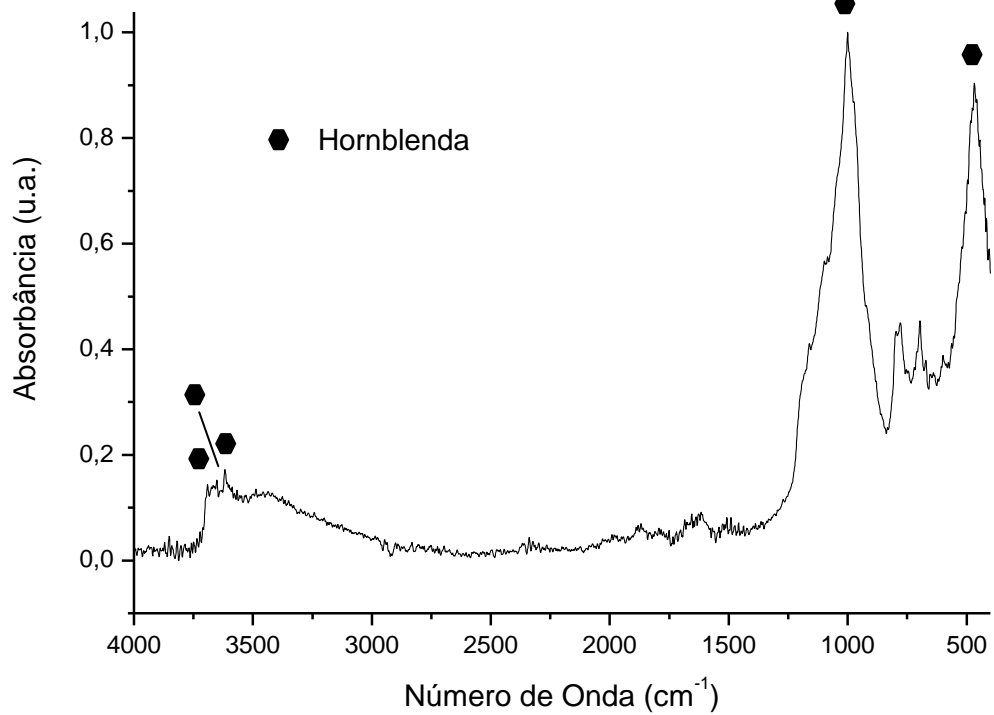


Figura 15 – Espectro de FTIR coletado para amostra rica na fase escura.

A identificação dos principais minerais constituintes da amostra pode ser visualizada na Figura 16.

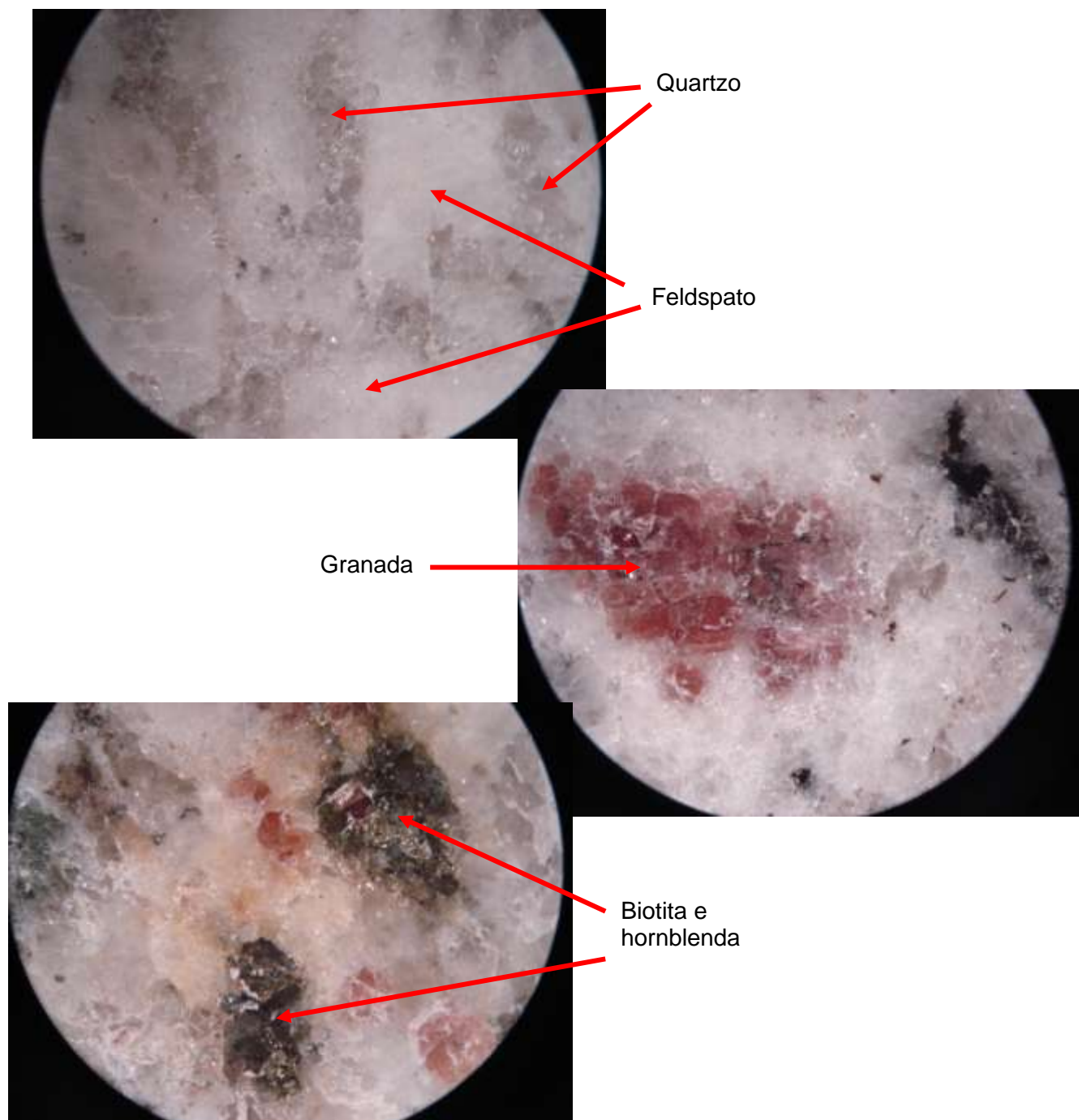


Figura 16 – Principais minerais constituintes da placa de rocha em avaliação.

O padrão de difração da amostra usada (Figura 17) apresentou como principais diferenças em relação à placa sem uso a presença de hematita (Fe_2O_3) e de caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Estes são produtos cristalinos esperados a partir do intemperismo das principais fases constituintes das rochas, conforme Tabela 2.

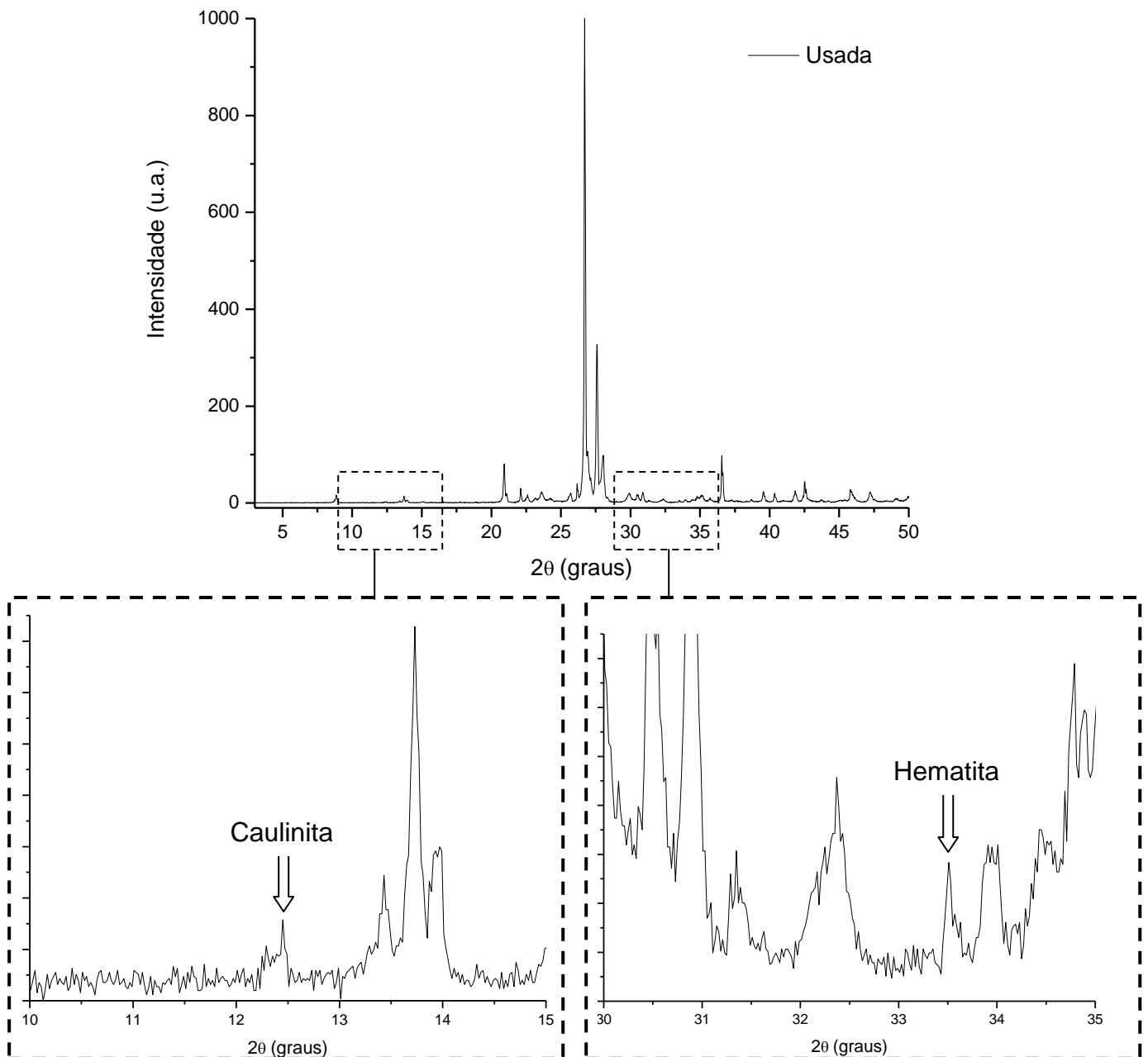


Figura 17 – Difratoograma da placa usada. Nos detalhes, alterações mineralógicas verificadas.

Tabela 2 – Reações envolvidas no intemperismo dos minerais constituintes do granito.

Componente	Reações	Produto do Intemperismo
Feldspatos	Hidrólise	Caulinita e íons Ca^+ , Na^+ e K^+
Biotita e Hornblenda (anfíbólio)	Hidrólise	Argilas
	Oxidação	Óxidos de ferro e óxidos amorfos anidros e hidratados
Almandina (granada)	Oxidação	Óxidos de ferro
Quartzo	Estável	Grãos de quartzo liberados da matriz enfraquecida

A alteração dos feldspatos é uma consequência da hidrólise destes minerais. Os íons H^+ da água reagem com o oxigênio dos feldspatos desintegrando a estrutura do mineral, liberando íons metálicos (Ca^+ , Na^+ e K^+) e parte do Si e resultando na formação da caulinita. Em ambientes ácidos, a maior disponibilidade de íons H^+ aumenta a taxa da reação (chuva ácida, alguns produtos de limpeza). A hidrólise dos feldspatos pode promover a alteração das suas cores e aumento do microfissuramento, resultando, ao longo do tempo, no aumento da absorção de água e redução da densidade e da resistência da placa de rocha.

A Figura 18 mostra imagens dos minerais escuros na placa sem uso e após utilização. Claramente se observa a ocorrência de alteração nestes minerais que sofrem hidrólise e oxidação dos íons ferro. Como a biotita, a hornblenda apresentam íons de Fe em sua composição, a oxidação destes íons resultam na formação dos óxidos de ferro, inclusive identificados na difração de raios-X, que apresentam coloração do amarelo ao preto passando pelo laranja, vermelho e marrom. A quebra da estrutura dos minerais liberando íons de ferro permite sua oxidação no entorno dos grãos (Figura 19) resultando no manchamento amarelado observado nas placas de rocha utilizadas.

Para as almandinas, as reações e produtos do intemperismo não estão bem definidos na literatura, mas a ocorrência de oxidação na superfície dos grãos e através das fraturas é usualmente identificada.

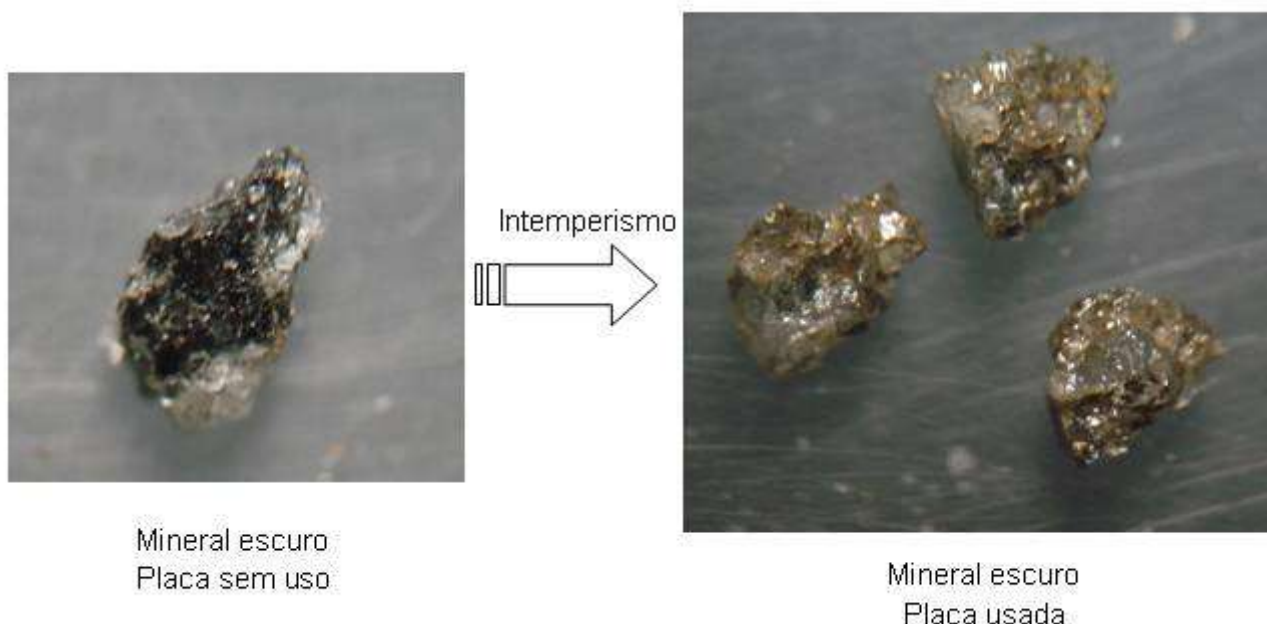


Figura 18 – Detalhes dos minerais escuros nas placas sem uso e nas usadas mostrando alteração nos minerais.



Figura 19 – Detalhe do manchamento amarelado no entorno dos minerais com íons ferro.

5. Considerações

Os resultados indicam que as alterações observadas na placa de granito são conseqüência das suas características físicas e mineralógicas. Apesar da absorção da rocha estar no limite superior dos valores recomendados para a sua utilização, este valor absorção de água em conjunto com a composição mineralógica e as condições de uso (banheiro) resultaram em uma taxa de alteração elevada, com a ocorrência das reações de hidrólise e oxidação dos minerais que promoveram o manchamento e a perda de brilho verificados. As manchas de umidade são decorrência da absorção de água da placa de rocha, ainda mais acentuada pelo aumento da microfissuração do material.

A taxa em que estas alterações ocorrem depende das condições de exposição. Na placas após o beneficiamento, desde que não sujeita diretamente às intempéries, a taxa de alteração será baixa. No assentamento, a placa tem contato com a solução altamente alcalina da pasta de cimento, ocorrendo a migração de água com íons solubilizados para o interior da placa de rocha. Este aspecto pode-ser facilmente observado pela mudança da cor da placa de rocha pela mancha de umidade durante o assentamento. Neste momento, as condições de exposição da rocha já são diferentes das iniciais, mas a taxa também é bastante lenta. Durante a sua utilização, a placa está sujeita a diferentes exposições (água, produtos químicos) o que define uma taxa de desgaste mais acentuada. Deve-se lembrar ainda que as alterações são mais ou menos visíveis em função da cor da placa de rocha. Por exemplo, produtos de oxidação em placas claras são mais facilmente identificados.

6. Proposta de Solução

Para evitar a ocorrência dos problemas identificados é necessária uma adequada seleção do material.

Um dos principais aspectos envolvidos na seleção de uma rocha é a composição mineralógica da placa. Os minerais formadores das rochas graníticas são estáveis nas temperaturas do interior da terra e não nas condições de utilização no ambiente, incluindo baixas temperaturas e elevada umidade. Neste sentido, a ordem de estabilidade dos minerais ao intemperismo é inversamente proporcional à temperatura de formação conforme descrito pela Série de Bowen (Figura 20), de modo que os minerais formados em menores temperaturas são os mais estáveis, devendo predominar na composição do material.

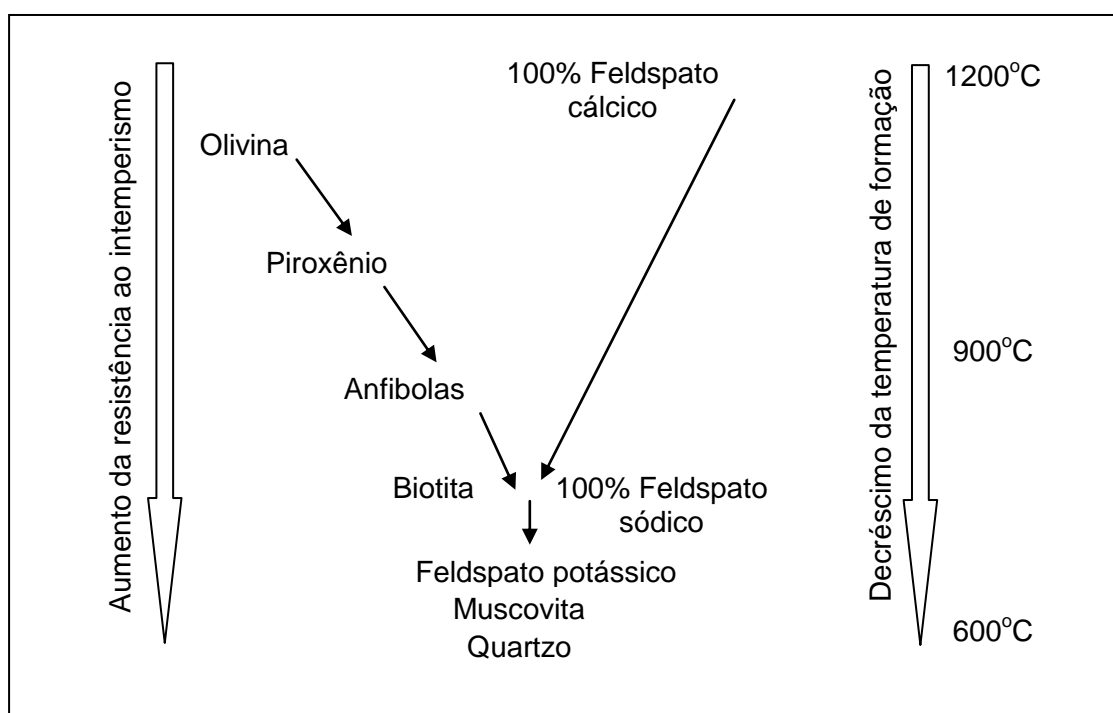


Figura 20 – Série de Bowen: medida da resistência ao intemperismo.

Deve-se lembrar sempre que a série descontínua das olivinas, piroxênios, anfíbulas e biotitas englobam minerais com ferro na sua composição que irão sofrer processo de oxidação irreversível, em taxas que serão dependentes dos índices físicos das rochas, do tipo e quantidade destes minerais e das condições de exposição.

O outro principal fator associado com a resistência à degradação das placas de rocha são as suas propriedades físicas e mecânicas, que juntamente com a composição mineralógica, devem ser utilizadas como fator de seleção destes materiais. As normas brasileiras e internacionais consideram de fundamental importância a realização dos seguintes ensaios em rochas a serem usadas como materiais de revestimento: absorção de água, peso específico, resistência à flexão, resistência ao congelamento e degelo (dependendo da região), resistência ao impacto e determinação do coeficiente de absorção por capilaridade. A norma

brasileira não fixa valores limites para estas propriedades, mas especificações são definidas por normas internacionais, permitindo verificar adequação da rocha ao uso em revestimentos.

Além disso, a avaliação das alterações que as rochas irão sofrer durante a sua utilização pode ser feita previamente durante o processo de seleção e aquisição dos materiais através dos ensaios de envelhecimento acelerado, que indicam a susceptibilidade da rocha a se alterar em função do tempo. Estes ensaios de alterabilidade envolvem a exposição aos vapores de ácido, a lixiviação e oxidação acelerada, simulando os principais agentes físicos e químicos, que ocasionam deterioração em rochas com aplicação ornamental. A grande importância destes ensaios é que permitem simular as variações estéticas e perda de propriedades que as rochas podem sofrer durante a sua vida útil.

O objetivo da seleção do material é reduzir ao máximo a taxa de alteração do material, aumentando a sua vida útil, mantendo os aspectos estéticos e propriedades desejadas. O fluxograma da Figura 21 resume as avaliações recomendadas no processo de seleção das placas de rocha.

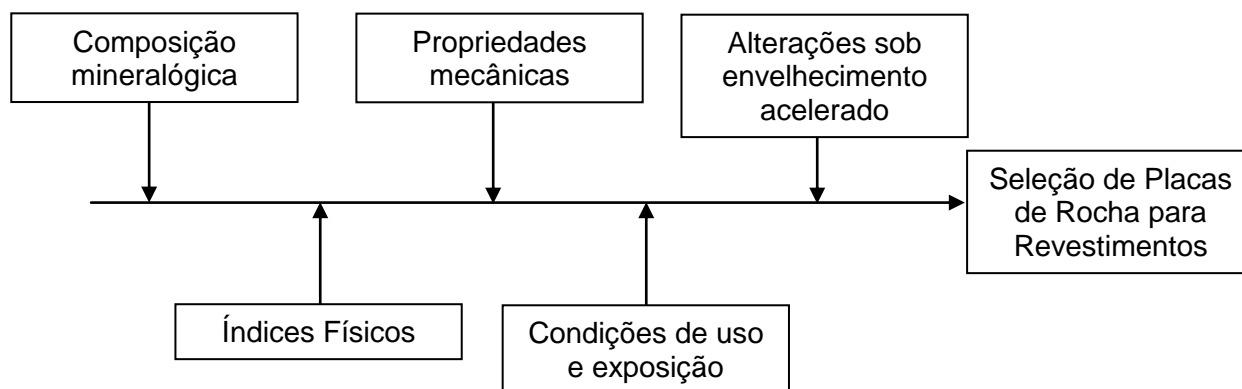


Figura 21 – Parâmetros envolvidos na seleção e aquisição de placas de rocha.

7. Conclusões

As manchas amareladas verificadas nas placas de granito foram causadas pela presença de minerais na constituição da peça que apresentam íons de ferro em sua composição. A oxidação do ferro resulta na formação dos seus óxidos que imprimem a coloração amarelo-acastanhada na placa. Atuam ainda negativamente, o valor de absorção de água da placa em próximo de limites superiores e as condições de uso.

A redução de brilho resultou das alterações físico-químicas ocorridas na rocha, principalmente reações de hidrólise e oxidação dos minerais, que aumentaram o grau de fissuração do granito.

A seleção de materiais visa solucionar estes problemas reduzindo a taxa de alteração dos materiais e aumentando a sua vida útil dentro dos aspectos estéticos e mecânicos projetados.

8. Referências bibliográficas

Becerra, J. E. B. e Costa A. G. Ensaios de alteração acelerada para avaliação da durabilidade de seis granitos ornamentais brasileiros. *Geonomos* 15 (2007) 33 - 42

Grant, W. H. Weathering of stone mountain granite. Eleventh National Conference on Clays and Clay Minerals. p. 65-73.

Jeong, G. H. e Kim H. B. Mineralogy, chemistry, and formation of oxidized biotite in the weathering profile of granitic rocks. *American Mineralogist* 88 (2003) 352-364.

Jolicoeur, S., Ildefonse, P. e Bouchard, M. Kaolinite and Gibbsite Weathering of Biotite within Saprolites and Soils of Central Virginia. *Soil Science Society of America Journal* 64 (2000) 1118-1129.

Proust, D., Caillaud, J. e Fontaine, C. Clay minerals in early amphibole weathering: tri- to dioctahedral sequence as a function of crystallization sites in the amphibole. *Clays and Clay Minerals* 54 (2006) 351-362.

Ribeiro, R. P. et al. Aplicação de bases conceituais deTribologia no beneficiamento de granitos ornamentais. *Minerva* 1 (2004) 45-50.

Sandrini, I. Caranassios, A. Caracterização Tecnológica de uma Rocha Biotita Gnaiss Monzogranítico com Granada. I Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM. 6p.

Silva, M. B. Caranassios, A. Considerações Sobre a Utilização das Rochas Ornamentais em Revestimentos de Pisos e Fachadas com Base nos Seus Valores de Índices Físicos e Desgaste Amsler. I Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM. 5p.

Sousa, F. J. P. Análise de aspectos cinemáticos do processo industrial de polimento de porcelanatos. Tese de Doutorado. UFSC. 114p. Florianópolis, 2007.

Velbel, M. A. Natural weathering mechanisms of almandine garnet. *Geology* 12 (1984) 631-634.