

ANÁLISE DA ESTÉTICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEDRAS CALCÁREAS UTILIZADAS COMO ROCHAS ORNAMENTAIS QUANDO SUBMETIDAS A ATAQUES QUÍMICOS

Ingrid Mayara Medeiros Fernandes (1); Danúbia Lisbôa da costa (2); Diego Lopes Gonzaga (3); Romualdo Rodrigues Menezes (4)

^{1,2,3,4}Universidade Federal de Campina Grande - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó. Caixa Postal: 10034. Campina Grande - PB, 58109-970. E-mail: ingridmayara_mf@hotmail.com

ESUMO: Rochas ornamentais são aquelas que podem ser extraídas na forma de blocos ou placas, sua utilização vai desde a esculturas à construção civil. Se apresentam como uma das áreas mais promissoras do setor mineral e devido a isso surgiu a necessidade que além da preocupação com a beleza estética, houvesse investimentos na sua qualidade, segurança, caracterização e na avaliação de durabilidade em sua utilização. Dentre os diversos tipos de rochas ornamentais, a que vem mais se destacando é a Pedra Cariri, também designada “Limestone”, composta basicamente por carbonato de cálcio e magnésio e de coloração variada. Diante disso, este trabalho teve como objetivo o estudo da alterabilidade frente agentes químicos, caracterizando físico e microestruturalmente as Pedras Cariri, oriundas do estado do Ceará. Para tanto, caracterizou-se físico e microestruturalmente as amostras de Pedra Cariri naturais por meio de difração de raios X, microscopia óptica, análise térmica e porosimetria, e observamos que estas apresentam uma heterogeneidade na sua estrutura e um caráter poroso. Para a análise da alterabilidade frente a agentes químicos, as amostras foram expostas aos reagentes e em seguida foram caracterizados visualmente e mecanicamente por flexão em três pontos. As amostras não apresentaram grandes influências de coloração após a exposição aos reagentes nem tiveram sua resistência mecânica afetada significativamente.

Palavras-Chave: Rochas ornamentais, ataque químico, pedra cariri.

INTRODUÇÃO

As rochas ornamentais e de revestimento, também designadas pedras naturais, rochas lapídeas, rochas dimensionais e materiais de cantaria, abrangem os tipos litológicos que podem ser extraídos em blocos ou placas, cortados em formas variadas e beneficiadas através de esquadrejamento, polimento, lustro etc. Seus principais campos de aplicação incluem peças isoladas (esculturas, tampos e pés de mesa, balcões, lápides e arte funerária em geral) e edificações, destacando-se os revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, colunas, soleiras etc (CHIODI FILHO, 1995).

A crescente demanda pela utilização de rochas ornamentais tem despertado o mercado consumidor para os problemas gerados pela escolha inadequada, podendo ocasionar problemas do tipo: dissolução por agentes atmosféricos, desgaste por abrasão devido ao tráfego intenso, perda de brilho, manchamentos, descamação, fraturamento etc. A melhor medida preventiva para estes problemas é a correta especificação das rochas ao uso pretendido (NETO et. al., 2002). O Brasil é um dos grandes produtores e exportadores mundiais de rochas ornamentais e de revestimento. Sua produção totaliza 5,2 milhões t/ano, abrangendo 500 variedades comerciais derivadas de 1300 frentes ativas de lavra. Estima-se a existência de 10.000 empresas do setor atuantes no Brasil, responsáveis pela agregação de 105.000 empregos diretos e por um parque de beneficiamento com capacidade para 30 milhões de m²/ano. As transações comerciais nos mercados interno e externo, incluindo-se negócios com máquinas e insumos, movimentam mais de US\$ 2 bilhões/ano (CHIODI FILHO, 2002).

A pedra Cariri é explorada, há mais de 40 anos, para uso como revestimento no sul do estado do Ceará, nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri, encravados na Chapada do Araripe (CASTRO, 2009). O calcário sedimentar da Chapada do Araripe, situada no sul do Estado do Ceará, formado essencialmente de carbonato de cálcio, é utilizado como rochas ornamental em forma de lajotas, conhecida comercialmente como Pedra Cariri. Os calcários laminados, Pedra Cariri, afloram de modo tabular ao

longo de rios e riachos, onde processos erosivos revelam com maior intensidade essas rochas que exibem uma coloração, predominantemente, creme claro a amarelo intenso, por vezes cinza claro; sua laminação é bastante acentuada, exibindo estratificação planoparalelas horizontalizadas (VIDAL, et al., 2005).

Esta pesquisa tem por objetivo o estudo da alterabilidade frente agentes químicos de pedras calcárias do semiárido usadas como rochas ornamentais de revestimento, de modo a nortear da melhor forma possível, através do pleno entendimento das suas alterações físicas, mecânicas e microestruturais e sua adequada utilização como material de revestimento em construção civil, ampliando seu mercado consumidor e sobrepujando pontos adversos para sua utilização como revestimento.

METODOLOGIA

Foram estudadas 3 (três) amostras de rochas calcárias - “limestones”, denominadas: Pedra Cariri Creme (LCC); Mont Charmont (LMC) e Bege San Marino (LBSM). A preparação das soluções ocorreu de acordo com a norma NBR 13818:1997 - Anexo H. Para a realização deste experimento foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido Cítrico Anidro P.A.; Hidróxido de Sódio P.A.; Hidróxido de Potássio P.A.; Hipoclorito de Sódio 4 – 6% P.A.

Na primeira etapa foi realizada a coleta de diversas variedades de Pedra Cariri, no Cariri nordestino. Na segunda etapa realizou-se a caracterização física e microestrutural do material, utilizando, difração de raios X, microscopia óptica, análise térmica e porosimetria. Na terceira etapa foi realizada a caracterização mecânicas das amostras, de modo a definir sua resistência à flexão, através de ensaio de flexão em três pontos, seguindo padrões científicos praticados na literatura. Na quarta etapa foram realizados os ensaios de resistência ao ataque de agentes externos, avaliando as alterações da Pedra Cariri. Foram expostas aos agentes químicos 7 (sete) amostras de cada tipo de Pedra, as amostras permaneceram imersas nos referidos agentes, conforme NBR 13818:1997 - Anexo H, após o período de imersão as amostras foram lavadas em água corrente até completa eliminação de possíveis resíduos dos agentes químicos e colocadas em estufa à 60°C por 24h. Na quinta etapa foi realizada a caracterização mecânica dos corpos de prova de Pedra Cariri após a exposição a agentes químicos através da determinação do módulo de ruptura à flexão (através de ensaio de flexão em três pontos). Os ensaios de caracterização física e microestrutural desenvolvidos nessa pesquisa foram executados no Laboratório de Caracterização Microestrutural e no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras naturais

A Tabela 1 apresenta os resultados de composição química das amostras analisadas. Pode-se observar que nos limestones estudados predomina os óxidos de cálcio e de magnésio, com pequenos teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e enxofre.

Tabela 1- Composição química das amostras naturais analisadas

Rocha	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Total
LCC	93,7	-	1,3	2,8	0,2	0,5	1,0	99,5
LMC	96,3	-	1,5	0,7	0,2	0,4	0,8	99,9
LBSM	95,9	-	1,7	-	0,2	0,8	1,2	99,8

Com base no teor de óxido de magnésio, verifica-se que os limestones estudados se enquadram em tipos distintos de rochas carbonáticas, observando-se calcários calcíticos (MgO < 1,1%), magnésianos (1,1 < MgO < 2,1), dolomíticos (2,1 < MgO < 10,8) e dolomito calcítico (10,8 < MgO < 19,5) (SOUZA & VIDAL, 2005). Os calcários são rochas sedimentares compostas principalmente de calcita (CaCO₃),

enquanto dolomitos (ou rochas dolomíticas) são rochas também sedimentares formadas sobretudo por dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de limestones analisadas.

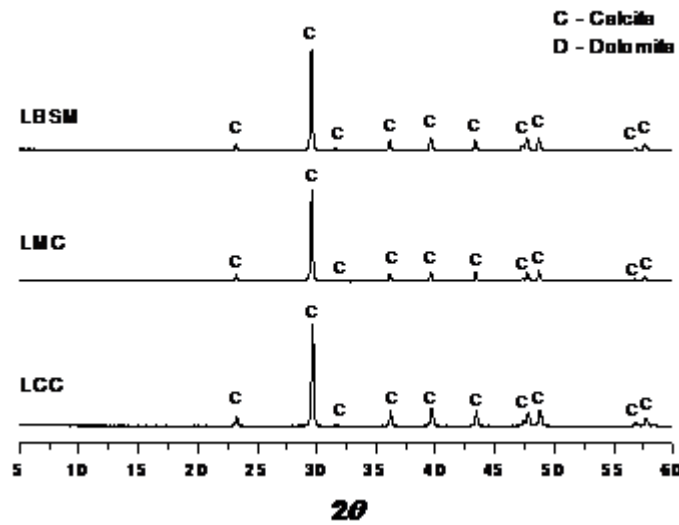


Figura 1 - Padrões de difração de raios X dos limestones analisados

Com base na Figura 1 verifica-se que os limestones são constituídos por calcita, CaCO_3 , e por dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, tal como inferido a partir da composição química presente na Tabela 1. Verifica-se, como esperado, que na amostra que contém algum teor de MgO há dolomita em sua constituição. As amostras, LCC e LMC não apresentam dolomita, o que está em pleno acordo com a composição química, que não indica a presença de MgO nesses materiais.

A Figura 2 apresenta as micrografias óticas, utilizando constante de campo escuro, das amostras de limestones estudadas nessa pesquisa.



Figura 2 - Micrografias de campo escuro dos limestones analisados

Com base na Figura 2 observa-se que os limestones apresentam estruturas distintas. Alguns são constituídos por uma matriz contendo pequenos cristais, menores que $100\mu\text{m}$, outros a matriz contém cristais, superiores a $200\mu\text{m}$, e por fim há aqueles em que se observa estruturas contendo grandes cristais, superiores a $500\mu\text{m}$ com a matriz não sendo mais a fase predominante.

A Figura 3 apresenta as curvas obtidas com a porosimetria por intrusão de mercúrio dos limestones analisados e a Tabela 2 as porosidades obtidas com a porosimetria por intrusão de mercúrio dos corpos analisados.

Tabela 2 - Porosidade por intrusão de mercúrio

	LCC	LBSM	LCM
Porosidade (%)	9,2	10,9	14,9

Com base na Tabela 3 verifica-se que os Limestones apresentam porosidades variando de 9 a 15%, o que destaca seu caráter poroso.

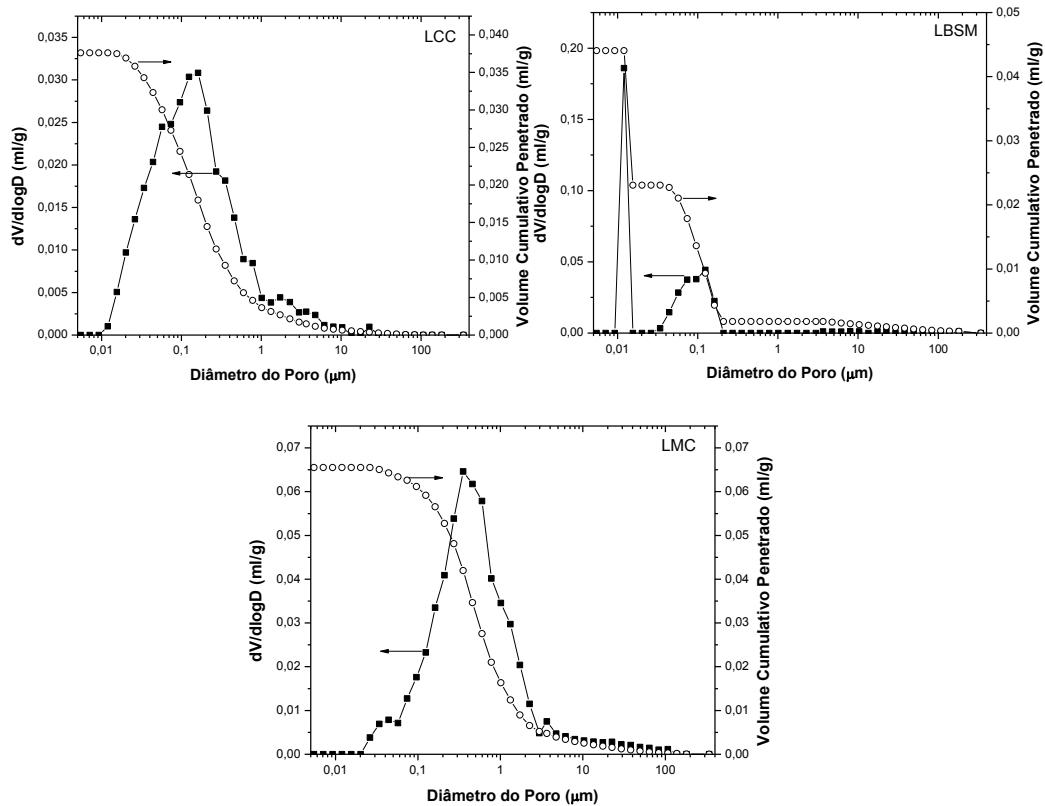
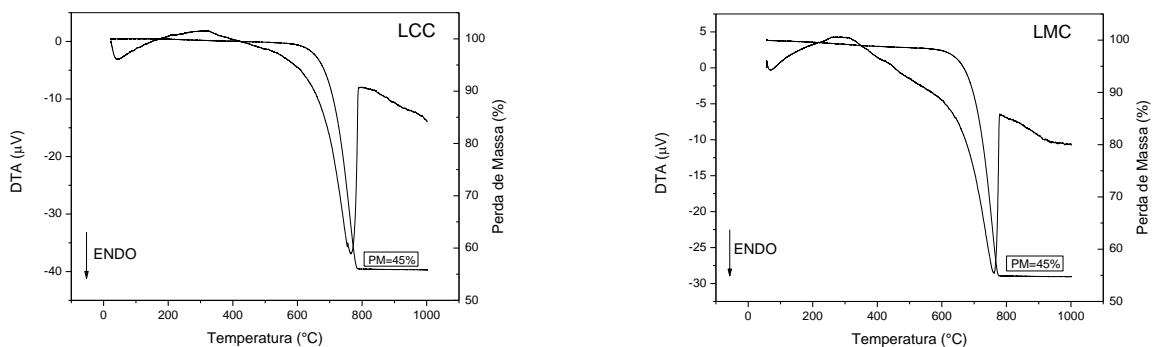


Figura 3 - Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio dos limestones analisados

Com base na Figura 3 pode-se observar que os limestones analisados apresentam larga faixa de distribuição de tamanho de poros, com a maioria das amostras apresentando poros com concentrações de tamanho entre 100nm e 1µm.

Para a avaliação do comportamento térmico, a Figura 4 apresenta as curvas das análises térmicas diferenciais das amostras estudadas.



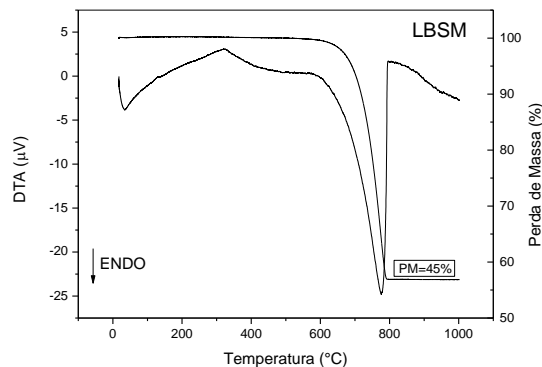


Figura 4 – Curvas DTA/TG das amostras analisadas, todas as amostras tiveram perda de massa de 45% na faixa de temperatura de 600 a 800°C.

As etapas da decomposição dos carbonatos começam em aproximadamente 600°C com a presença de um pico endotérmico, faixa correspondente a decomposição do carbonato de cálcio (Wendlandt, 1986), totalizando uma perda de massa de 45%.

Caracterização das amostras após o ataque químico

A Figura 5 apresenta fotografias das amostras naturais e após ataque químico para os quatro tipos de reagentes utilizados.

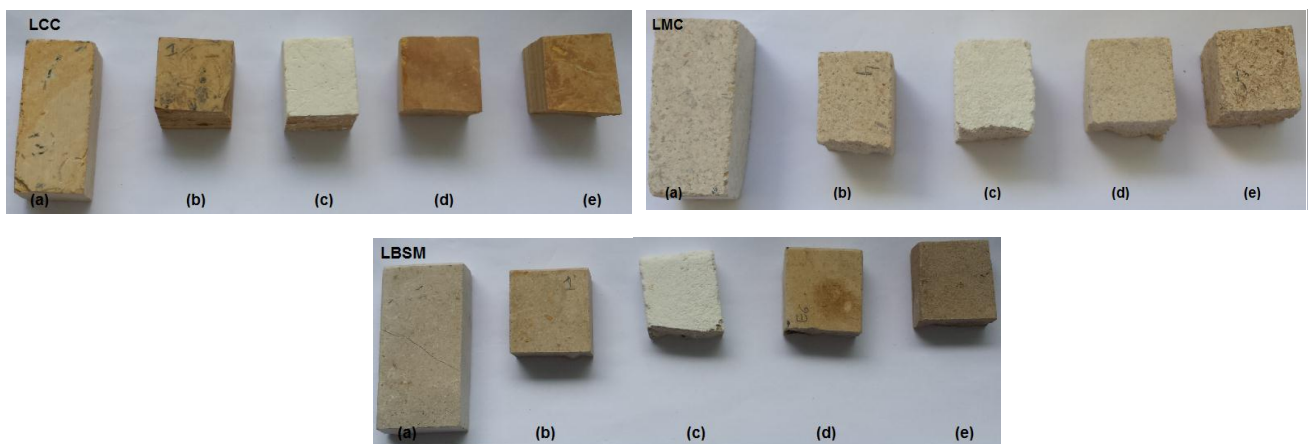


Figura 5 – Fotografia das amostras quando expostas aos agentes químicos sendo (a) Pedra natural (b) Hidróxido de Potássio (c) Ácido Cítrico (d) Hipoclorito de Sódio (e) Ácido Clorídrico

Após uma rápida análise visual é possível observar a imerso em ácido cítrico foi a que provocou maior variação de tonalidade após os ataques químicos. No geral, a amostra LCC, não sofreu grandes variações de tonalidade frente ao ataque.

A Tabela 3 apresenta os resultados da média da resistência à flexão das amostras estudadas, para isso foram ensaiadas 7 amostras de cada pedra para cada reagente químico na qual foram expostas as amostras.

Tabela 3 – Resistencia à flexão das pedras cariri após o ataque químico

Amostra	Resistência (MPa)	Resistência após ataque químico (MPa)			
	Natural	Hidróxido de Potássio	Ácido Cítrico	Hipoclorito de Sódio	Ácido Clorídrico
LCC	25,91 ± 4,53	28,38 ± 3,66	19,40 ± 2,64	26,30 ± 3,19	27,90 ± 2,5
LMC	8,00 ± 1,42	6,64 ± 0,30	6,37 ± 0,44	7,98 ± 1,11	8,07 ± 0,60
LBSM	12,58 ± 3,17	19,82 ± 2,94	13,42 ± 2,55	13,35 ± 2,26	11,42 ± 4,54

A partir da tabela 3, observamos que comparando os valores das pedras naturais com as atacadas houve um pequeno aumento na resistência das amostras LCC e LBSM quando imersos no Hidróxido de Potássio, apenas na amostra LMC houve uma redução da resistência. Este fato deve estar ligado a uma possível precipitação de cristais de potássio na microestrutura elevando sua resistência. Já para imersão no Ácido Cítrico, as amostras LCC e LMC apresentaram um aumento na resistência, a amostra LBSM apresentou uma redução na sua resistência. Para a imersão no Hipoclorito de Sódio em todas as amostras, com exceção da LMC que praticamente não houve alteração, houve aumento na sua resistência mecânica. Com relação à imersão em Ácido Clorídrico, a amostra LCC apresentou um aumento em sua resistência, já a amostra LBSM apresentou uma diminuição em sua resistência, enquanto na amostra LMC não houve alteração. Porém se levarmos em considerações todos os desvios padrões, os valores não apresentam-se bastante significativos com relação aos aumentos ou diminuição dos valores de resistência mecânica, sendo necessária uma análise mais profunda da microestrutura das amostras para comprovar tais observações, ou ainda, uma análise estatística dos dados a fim de confirmar ou não sua significância.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados da caracterização física e microestrutural das amostras de pedra cariri, pode-se concluir após a caracterização realizada as amostras são formadas basicamente por carbonato de cálcio e de magnésio, ou seja, por calcita e por dolomita. Além disso, estas apresentam estruturas distintas, algumas com cristais relativamente superiores as outras e a partir da porosimetria, concluimos que as amostras apresentam um caráter poroso. Isso destaca que há certa heterogeneidade nas características microestruturais dos Limestones, apesar de apresentarem formação geológica semelhante. Após o ataque químico realizado segundo norma, não foi possível observar um grande impacto microestrutural que afetasse de maneira significativa a resistência destas pedras, em alguns casos até, observou-se um aumento, porém nada comprovadamente significativo, sendo importante assim um melhor aprofundamento do real impacto deste ataque.

REFERÊNCIAS

- CASTRO, N. F. **Planejamento e Ordenamento das Atividades de Mineração de Calcários no Arranjo Produtivo Local do Cariri – CE**, 2009.
- CHIODI FILHO, C. **Aspectos Técnicos e Econômicos do Setor de Rochas Ornamentais**. Rio de Janeiro: CNPq/CETEM, 1995. 75 p. (Série Estudos e Documentos, 28), 1995.
- CHIODI FILHO, Cid. **Situação Brasileira no Mercado Internacional de Rochas Ornamentais Retrospectiva e Perspectivas**, 2002.
- NETO, J.de A.N.; Mattos, I.C; Sauerbronn, W.M.; Fernandes, A.H.M.; Cordeiro, E.R.; Nogueira, R.E.F.Q.; Cajaty, A.A; Arthur, A.C.; SASAKI, J.M. **Petrografia e Química Mineral de Dois Tipos Faciológicos do Granito Serra do Barriga – Sobral (Ce): Resultados Preliminares**, 2002.
- VIDAL F.W.H.; Padilha; M.W.M. e Oliveira, R.R. **Aspectos do Aproveitamento dos Rejeitos da Pedra Cariri**, 2005.