

PIGMENTAÇÃO DE ROCHAS

RICARDO MANUEL DAS NEVES PEREIRA

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO – AMBIENTE

Orientador: Professor Doutor João Manuel Abreu dos Santos Baptista

Co-Orientador: Professor Doutor José Feliciano Silva Rodrigues

JULHO DE 2009

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO - AMBIENTE 2008/2009

Departamento de Engenharia De Minas

Tel. +351-22-508 1986

Tel. +351-22-508 1960

Fax +351-22-508 1448

✉ minas@fe.up.pt

Editado por

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a Mestrado em Engenharia de Minas e Geo - Ambiente - 2008/2009 - Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão electrónica fornecida pelo respectivo Autor.

AGRADECIMENTOS

Aquando da realização deste trabalho, tive ocasião de referir que uma dissertação, apesar do processo solitário a que qualquer investigador está destinado, reúne contributos de várias entidades.

Desde o início, contei com a confiança e o apoio de inúmeras pessoas e instituições, sem o contributo dos quais, este trabalho não teria sido possível. Deixo expresso o meu agradecimento pelo apoio, partilha, e pela preciosa colaboração:

Aos Professores João Manuel Abreu dos Santos Baptista e José Feliciano Silva Rodrigues, orientador e co-orientador da dissertação,

À empresa Francisco Pereira e Filho, Lda., pelos materiais, conhecimento e disponibilidade dispensada durante todo o processo,

À minha família em geral, e em particular ao meu pai - Manuel Pereira, pela partilha de conhecimento e experiencia profissional, à minha madrinha - Professora Zélia Castro, pelos conhecimentos de História de Arte e à minha namorada Eng. Lara Silva pelo incentivo.

Ao Sr. Manuel e ao Sr. Quintino, pelo contributo na execução dos equipamentos utilizados.

Ao Engenheiro António de Castro Reis e à Dystar, pela partilha de conhecimento e pelos materiais facultados para o desenrolar do processo.

Aos Srs. D. Amélia das Tintas Fidalgo e Ulisses Gonçalves, pela disponibilidade e materiais fornecidos.

Aos meus amigos e colegas de curso, em especial ao Carlos Martins e à Sílvia Antunes, pelo diálogo constante e troca de opiniões que muito enriqueceram este trabalho.

A todos o meu profundo agradecimento.

Resumo

O aspecto visual que é transmitido na observação de uma rocha ornamental é o factor de maior importância na sua escolha. Dessa forma, o estudo da pigmentação de rochas ornamentais, procura dar um contributo a este sector.

Neste trabalho foram utilizadas rochas ornamentais de origem Portuguesa, nomeadamente, o granito Pedras Salgadas, o granito Amarelo Real, o Vidraço de Moleanos e o Mármore Estremoz Branco.

Relativamente aos agentes de coloração, foram utilizados: um pigmento de origem inorgânica e três corantes de origem orgânica.

Experimentalmente foram utilizados métodos de absorção natural e variantes, assim como métodos recorrentes à pressurização.

A coloração apenas foi conseguida com recurso aos corantes orgânicos, atendendo a que o pigmento inorgânico se tornou de impossível dissolução. Experimentalmente, o método que se mostrou mais eficaz foi o que envolveu o uso de pressão.

A fixação de coloração apenas foi conseguida com dois dos corantes orgânicos utilizados, tendo sido ainda possível apurar a maior aptidão de determinadas rochas para o processo de coloração, comparativamente com outras.

Apesar de se terem conseguido os resultados esperados em termos de produto final, este trabalho constitui apenas um ponto de partida para outros estudos, num campo de aplicações tão vasto que se encontra ainda por explorar.

PALAVRAS-CHAVE: rochas ornamentais, coloração, pigmento inorgânico, corante.

Abstract

The visual aspect that is transmitted in the observation of ornamental rocks is the most important factor in their choice. Thus, the study of the pigmentation of ornamental rocks aims to expand this sector.

On this work, were used ornamental rocks with Portuguese origin, specifically the “Pedras Salgadas” and “Amarelo Real” granites, “Estremoz Branco” marble and “Vidraço de Moleanos”.

The coloring agents used were: a pigment with inorganic origin and three coloring agents with organic origin.

The experimental methods used were natural absorption and respective variations, as well as methods using pressure.

The coloration only was achieved with the organic coloring agents, due to the fact that the inorganic pigment has become impossible to dissolve. Experimentally, the method that was more effective involved the use of pressure.

The setting of the color on the rocks was achieved with only two of the organic coloring agents used, allowing to determine the suitability of some rocks in this process, in comparison with others.

In despite of having achieved the expected results in terms of final product, this work is only a starting point for other studies, in such a wide range of applications that are still to explore.

KEYWORDS: ornamental stones, color, inorganic pigment, dyestuff.

Índice

Resumo	i
Abstract.....	iii
1. Introdução	11
1.1. Enquadramento da dissertação.....	11
1.2. Objectivo da dissertação	12
1.3. Estrutura da dissertação	12
1.4. Introdução histórica às rochas ornamentais naturais	13
1.4.1. Pré – história	13
1.4.2. Primeiras civilizações ou civilizações Pré-Clássicas	15
1.4.3. Civilizações clássicas Ocidentais.....	17
1.4.4. Civilizações clássicas Orientais	19
1.4.5. Civilizações Ameríndias	20
1.4.6. Idade Média.....	21
1.4.7. Renascimento	24
1.4.8. Barroco	25
1.4.9. Época Moderna	25
2. Rochas Ornamentais	27
2.1. Ambientes litosféricos de formação de rochas e ciclo petrogenético	27
2.1.1. Ambiente Magmático.....	27
2.1.2. Ambiente Sedimentar.....	28
2.1.3. Ambiente Metamórfico	28
2.2. Ciclo petrogenético ou ciclo das rochas.....	29
2.3. As rochas ornamentais em Portugal.....	30
2.4. Caracterização de um litótipo para fins ornamentais.....	32

2.4.1.	Caracterização físico-mecânica.....	33
2.4.2.	Rochas Magmáticas ornamentais alvo de estudo.....	34
2.4.3.	Rochas Sedimentares ornamentais alvo de estudo.....	36
2.4.4.	Rochas metamórficas ornamentais alvo de estudo	38
3.	Importância dos processos de coloração de rochas ornamentais naturais	41
3.1.	Patentes e trabalhos existentes	41
3.1.1.	Processo de coloração artificial de mármore, granito e rochas em geral.....	41
3.1.2.	Processo tecnológico de fusão molecular da cor com as estruturas cristalinas das rochas – “Intercrystalline”	44
3.1.3.	Método para colorir peças de rocha por raio laser	49
3.1.4.	Processo químico orgânico de coloração e proteção de Rochas Calcárias, Carbonatadas, e Vulcânicas	49
3.1.5.	Pedra natural clarificada e processo de obtenção.....	50
3.1.6.	Método e formulação para coloração de rochas naturais e/ou artificiais e colorações resultantes.	51
4.	Pigmentos e Corantes	59
4.1.	Breve Introdução histórica.....	59
4.2.	Pigmentos - O que são?	60
4.3.	Pigmentos Inorgânicos.....	61
4.3.1.	Exemplos de alguns Pigmentos Inorgânicos.....	62
4.4.	Corantes	68
4.4.1.	Exemplos de alguns Corantes	69
4.5.	Escolha de um Pigmento Inorgânico	70
4.5.1.	Raio Iônico	70
4.5.2.	Tipos de ligações químicas	72
4.5.3.	Ligações químicas estabelecidas com o Quartzo.....	73

4.5.4.	Ligações químicas estabelecidas com os Feldspatos alcalinos	74
4.5.5.	Ligações químicas estabelecidas com o Carbonato de Cálcio	74
4.6.	Solvente	75
4.7.	Aglutinante – Resina.....	76
4.8.	Ácidos e agentes promotores de oxidação	77
4.8.1.	Caso particular do granito	77
5.	Procedimento Experimental	79
5.1.	Procedimento comum	79
5.2.	Protocolo	79
5.3.	Procedimento global	80
5.4.	Discussão dos ensaios	82
5.4.1.	Pigmento Inorgânico	82
5.5.	Alteração do granito com recurso a ataques químicos.....	93
5.6.	Corante.....	96
5.6.1.	Escolha de corante solúvel em solvente testado	96
5.6.2.	Ensaio que utiliza o corante RM 001	96
5.6.3.	Ensaio que utiliza o corante Blue INX 002.....	99
5.6.4.	Ensaio que utiliza o corante Red ISX 003.....	102
6.	Conclusões.....	103
6.1.	Pigmento	103
6.2.	Alteração da coloração do granito com recurso a ataques químicos	104
6.2.1.	Ataque com ácidos	104
6.2.2.	Com o ataque de peróxido de hidrogénio	104
6.3.	Corante.....	105
6.4.	Síntese – Conclusões gerais	107
6.5.	Perspectivas de desenvolvimento	108

Índice de Figuras

Figura 1 - Vénus - cerca de 25000-20000 a.C	14
Figura 2 - Monumentos Megalíticos.....	14
Figura 3 - Zigue de Ur	15
Figura 4 - Pirâmides do Egipto	16
Figura 5 – Pártenon.....	17
Figura 6 - Coliseu de Roma	18
Figura 7 - Muralha da China.....	19
Figura 8 - Templo de Mahabodhi	20
Figura 9 - Catedral S. Tiago de Compostela.....	23
Figura 10 - Mosteiro dos Jerónimos	24
Figura 11 - O ciclo das Rochas.....	30
Figura 12 - Amostras de granitos.....	36
Figura 13 - Calcário	38
Figura 14 - Mármore Estremoz Branco	39
Figura 15 - Mecanismo nº 1 da patente nº PI8501553-9	42
Figura 16 - Mecanismo nº 2 da Patente PI8501553-9	43
Figura 17 - Chapas submetidas ao processo “Intercrystalline”	45
Figura 18 - Câmara Estanque da patente PI 0603397-0 A	47
Figura 19 - Câmara de Vácuo da patente PI 0603397-0 A.....	48
Figura 20 - Câmara de Pressão da patente PI 0603397-0 A	48
Figura 21 - Comparação entre os raios atómicos e os raios iónicos	70
Figura 22 - Amostras submetidas às condições de ensaio 1	84
Figura 23 – Amostras submetidas às condições de ensaio 2	85
Figura 24 - Solução de coloração formada pelo solvente Acetona	85
Figura 25 - Solução de coloração formada pelo solvente Etanol	85
Figura 26 - Solução de coloração submetida à temperatura de 75° C	86
Figura 27 - Amostras submetidas às condições de ensaio 4.....	87
Figura 28 - Amostra de granito em corte.....	87
Figura 29 - Aparecimento da auréola de óxido de ferro.....	88
Figura 30 - Solução de coloração em aquecimento	89
Figura 31 - Amostra de granito submetida às condições do ensaio 6.....	90

Figura 32 - Equipamento de pressão (DP – 001).....	92
Figura 33 - Amostra em solução.....	94
Figura 34 - Amostra antes e depois de submetida à solução de HCl.....	94
Figura 35 - Amostra antes e depois de submetida à solução de H ₂ SO ₄	95
Figura 36 - Resultados ensaios nº 17, 18 e 19	98
Figura 37 - Amostras resultantes dos ensaios 33 e 34	100
Figura 38 - Amostra de mármore sujeita ao processo de coloração	101
Figura 39 - Amostra de moleanos possuidora de coloração incompleta	101
Figura 40 - Amostras submetidas à nova solução de coloração	102

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Formulação A	52
Tabela 2 - Formulação B	54
Tabela 3 - Formulação C	55
Tabela 4 - Pigmentos e respectivos Raios Iônicos.....	71
Tabela 5 - Ensaios pigmento inorgânico	83
Tabela 6 - Quadro resumo dos ensaios 11 e 12	95
Tabela 7 - Ensaios corante	97

1.Introdução

1.1. Enquadramento da dissertação

Face à grande diversidade de fenómenos ocorridos durante o ciclo das rochas, não é de estranhar a variabilidade quase infindável de combinações petrográficas que as rochas ornamentais exibem. Tão grande número de combinações petrográficas resulta, entre outros factores, de vários graus de cristalinidade, granulometrias diversas da mineralogia, diferentes texturas e formas de ocorrência, e colorações muito variadas.

Relativamente aos materiais ornamentais naturais usados na construção e decoração, estes estão muito sujeitos a oscilações de cotação face à constante variação das escolhas e tendências do mercado, tornando-se muitas vezes extremamente onerosos.

O parâmetro coloração, é um dos parâmetros mais determinantes no estabelecimento do preço de mercado, em que o mármore inicia a escalada de preços, e os granitos de tonalidades azul, preto, róseo entre outros atingem o patamar superior.

Este estudo tenta oferecer uma possibilidade alternativa, ou seja, um desenvolvimento de teorias e aplicações que permitam chegar a um produto final que satisfaça as exigências do mercado, a mais baixo custo, aproximando as suas características das rochas ornamentais de maior raridade.

Relativamente aos materiais potencialmente rejeitados na origem, devido ao facto de não possuírem as características necessárias requeridas pelo mercado, este estudo poderá contribuir para a sua valorização, tornando-os visualmente atractivos.

Por outro lado, a exploração do tema da coloração de rochas ornamentais poderá permitir, a longo prazo, a criação de novos produtos, atendendo à vasta gama de combinações possíveis de agentes de coloração.

Nesse sentido, o presente trabalho pretendeu explorar novas técnicas de coloração, utilizando pigmentos inorgânicos e corantes de origem orgânica.

1.2. Objectivo da dissertação

O objectivo primordial é:

- Contribuir para o desenvolvimento do tema da pigmentação de rochas ornamentais em Portugal, nomeadamente do granito Amarelo Real, do granito Pedras Salgadas, do Vidraço de Moleanos e do Mármore Estremoz Branco.

1.3. Estrutura da dissertação

Este trabalho é apresentado em seis capítulos. O capítulo 1, integra a apresentação e a contextualização histórica, seguido de quatro capítulos de aprofundamento do tema. No último, apresentam-se as principais conclusões observadas através dos ensaios experimentais.

No capítulo 1 pretende-se expor uma visão geral sobre a evolução e utilização das rochas ornamentais ao longo da história. De igual forma, pretende salientar a importância deste recurso natural.

No capítulo 2, apresenta-se uma breve súmula sobre os principais ambientes petrogenéticos e rochas aí originadas, bem como o conceito de ciclo das rochas. É tratada de forma breve a situação do sector ornamental em Portugal, a classificação de um litótipo adequado para fins ornamentais e, ainda, uma descrição de cada tipo de rocha a estudar.

O capítulo 3, é dedicado à importância da coloração de rochas ornamentais, onde se inclui a pesquisa existente relacionada com o processo.

No capítulo 4, expõe-se o estudo de selecção dos agentes de coloração a utilizar, com base no raio iónico. Foram, de igual forma estudados os tipos de ligações químicas passíveis de ocorrência assim como os minerais mais propícios ao estabelecimento das mesmas. Neste capítulo são ainda apresentados vários tipos de solventes e um aglutinante passíveis de serem utilizados no processo. A terminar este capítulo apresenta-se ainda um estudo sobre a possibilidade de alterações da coloração do granito com recurso a agentes químicos.

O capítulo 5, é dedicado a todo o procedimento experimental.

Finalmente no capítulo 6, é apresentada uma síntese geral do trabalho, que reúne as principais conclusões e sugere novas linhas de desenvolvimento deste tema.

1.4. Introdução histórica às rochas ornamentais naturais

“De um modo geral, são consideradas rochas ornamentais todos os materiais cuja cor, aspecto, textura e resistência mecânica satisfazem as exigências de cada tipo de obra que se pretende realizar, dentro dos seus domínios naturais de aplicação” (Moura, 2005)

A utilização das rochas como elemento ornamental pela humanidade, teve origem em períodos remotos da história da civilização. De seguida referem-se, sucintamente, alguns desses períodos e as suas principais características em termos de utilização ornamental de rochas.

1.4.1. Pré – história

1.4.1.1. Paleolítico superior

Vários indicadores desta utilização chegaram até aos nossos dias, sendo possível concluir que tenha tido início durante o período do Paleolítico, mais concretamente no Paleolítico Superior, onde a pedra constitui um material de excelência usado para várias finalidades. Este período é marcado pelo aparecimento das gravuras e pinturas rupestres (cerca de 15000 – 10000 a.C.) nomeadamente nas paredes das grutas e cavernas, bem como algumas estatuetas de porte pequeno, chamadas Vénus (cerca de 25000-20000 a.C.) (figura 1), figuras de mulher associadas à fecundidade e/ou com carácter religioso. (Janson, 1984)



Figura 1 - Vénus - cerca de 25000-20000 a.C (imagem retirada de <http://www.physorg.com>)

1.4.1.2. Neolítico

Segue-se um novo período importante na história das rochas ornamentais designado Neolítico, nome que provém do grego e significa "nova pedra".

Referências de uma utilização generalizada e muitas vezes grandiosa, face aos meios disponíveis na altura, chegaram até aos nossos dias.



Figura 2 - Monumentos Megalíticos (imagens retiradas de <http://www.prof2000.pt>)

Monumentos megalíticos (de grandes dimensões – cerca de 2000 – 1500 a.C.), na sua maioria de arte funerária mas com carácter religioso, como por exemplo os dólmenes, as antas e os menires encontram-se espalhados um pouco por toda a parte nos diferentes

continentes, nomeadamente na Europa Central e Setentrional (figura 2). É cada vez maior a utilização das rochas para fins diversos, não só em manifestações de carácter funerário e religioso, como também artístico, sendo que, neste campo se verifica a maior evolução.

1.4.2. Primeiras civilizações ou civilizações Pré-Clássicas

1.4.2.1. Suméria

Também conhecidas como civilizações agrárias, uma vez que se desenvolveram nos vales de grandes rios (Tigre e Eufrates na Mesopotâmia, Nilo no Egipto, Vale do Indo na Índia e Amarelo na China), foram berço de grandes construções de carácter urbano (palácios) e religioso (templos).

Uma das construções mais impressionantes, talvez a mais famosa do povo Sumério (Mesopotâmia – actual Iraque), é o Zigurate, uma construção de largas e amplas plataformas sobrepostas em cujo topo se encontravam os templos. Outro exemplo é o Templo de Ur (2200 – 200 a.C.) (figura 3), uma importante cidade Suméria, dedicado à Deusa Lua.



Figura 3 - Ziggurate de Ur (imagem retirada de <http://www.lmc.ep.usp.br>)

A pedra também foi utilizada como base para a escrita do que são exemplo as placas de pedra com os mais antigos registos, com escrita cuneiforme, e que apareceram na cidade de Uruk, também na Suméria cerca de 3300 a.C. (Kramer, 1977)

1.4.2.2. Egipto

É na civilização Egípcia que se encontram exemplos de uma arquitectura verdadeiramente monumental. De facto, toda a arte Egípcia está muito ligada ao poder absoluto e divino do Faraó.

A pedra, material duradouro que abundava nas terras do alto Egipto, era usada fundamentalmente na construção dos Templos e dos Túmulos. O Templo de Luxor, construído cerca de 1260 a.C., é um dos exemplos mais notórios, sendo de referir a existência de estátuas e obeliscos na sua entrada e acessos. Quanto aos túmulos, tiveram ao longo dos séculos diferentes formas: mastabas (estruturas em pedra rectangular), pirâmides de degraus (sobreposição de várias mastabas – Pirâmide de Djoser, cerca de 2680 a.C.) pirâmides de faces lisas (pirâmides de Queops) (figura 4), e ainda Hipogeus, sendo estes subterrâneos escavados na rocha. (Janson, 1984)

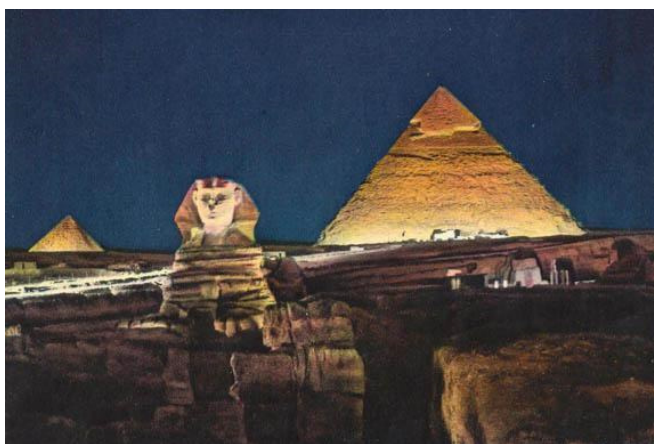


Figura 4 - Pirâmides do Egipto (imagem retirada de <http://ricardo5150.blogspot.com>)

É de referir ainda que para a construção destas grandes pirâmides foram usados grandes blocos de calcário, extraídos das pedreiras em que os Egípcios foram também

pioneiros. Na pirâmide de Queops, com cerca de 147 metros de altura foram utilizados cerca de 2,3 milhões de blocos de calcário. (www.lmc.ep.usp.br, 2008)

1.4.3. Civilizações clássicas Ocidentais

1.4.3.1. Grécia Antiga

É justamente no campo das artes, nomeadamente na arquitectura e escultura, que reside um dos maiores contributos dos gregos para a humanidade. A arte grega atinge o seu esplendor no século V a.C., período a que corresponde a chamada arte clássica.

A arquitectura grega está relacionada com o culto dos Deuses, contudo as suas construções eram mais reduzidas quando comparadas com as do Egipto. É de referir o Pártenon (figura 5), templo dedicado à Deusa Atena. Para a sua construção, e segundo documentos da época, foram deslocados cerca de 22000 toneladas de mármore desde o monte Pentélico, situado a alguns quilómetros de Atenas, para a construção deste monumento, que viria a ser considerado um dos mais representativos da ordem Dórica. (Chirsp, 2003)



Figura 5 – Pártenon (imagens retiradas de <http://www.historiadaartehp.hpg.ig.com.br>)

Para além dos templos, os gregos construíram diversos tipos de edifícios como teatros (Teatro de Epidauro, cerca de 350 a.C.), ginásios, estádios, esculturas (Discóbolo, cerca de 450 a.C.), estradas, viadutos e portos. Foram introduzidos novos tipos de rochas ornamentais, como o caso dos granitos, que se juntaram aos calcários e sienitos numa nova

etapa da história. A introdução de novas técnicas e a evolução da engenharia, permitiram um abrir de horizontes no campo das rochas ornamentais. (Janson, 1984)

1.4.3.2. Roma

Tal como em outros domínios, também nas artes os Romanos foram influenciados pela tradição grega. Contudo, não deixaram de ser originais, desenvolvendo uma arte prática, utilitária e duradoura. É na arquitectura e escultura romanas que melhor se percebe o seu carácter funcional. Os seus monumentos são grandiosos, sóbrios e robustos, concebidos para durar muitos séculos.



Figura 6 - Coliseu de Roma (imagem retirada de <http://cafehistoria.ning.com>)

Os melhores exemplares são edifícios públicos (aquedutos, pontes, fórum, famosas colunas de mármore, arcos), anfiteatros (Coliseu de Roma, 72-80 a.C. (figura 6)), banhos públicos, estádios, templos (Pantheon) e casas romanas. Para dar melhor aparência às superfícies de argamassas, os romanos revestiam-nas de placas de calcário ou de mármore. (Janson, 1984)

1.4.4. Civilizações clássicas Orientais

1.4.4.1. China

No período Imperial (cerca de 220 a.C.), por determinação do primeiro imperador chinês, começou a ser construída a grande muralha (figura 7), tendo-se aproveitado as construções dos reinos anteriores. A muralha é constituída por grandes blocos de pedra, apresentando cerca de 3000 quilómetros de extensão.



Figura 7 - Muralha da China (imagem retirada de <http://www.alfredoonline.blogger.com.br>)

A sua construção, face às dimensões recorre ao aproveitamento da litologia local, daí que em certas regiões se encontrem vestígios de blocos de calcário e noutras de granito. (<http://histoblogsu.blogspot.com>, 2008)

1.4.4.2. Índia

Destaca-se o conjunto do Templo de Mahabodhi em Bodhgaya (figura 8), construído de blocos, uma das mais antigas estruturas deste tipo na Índia.



Figura 8 - Templo de Mahabodhi (imagem retirada de <http://pt.wikipedia.org>)

O templo é rodeado de dois tipos de balaustradas de pedra nos quatro lados, um deles de arenito (data de 150 a.C.), o outro é de granito (cerca de 300-600 a.C.). (<http://www.stupa.org.nz>, 2008)

1.4.5. Civilizações Ameríndias

Antes da chegada de Cristóvão Colombo à América (1492), existiam aí três importantes civilizações – Maias (América Central), Incas (América do Sul) e Astecas (México). Estas civilizações, de nível completamente diferente dos países Europeus, eram extremamente organizadas e ricas em metais preciosos. Ergueram cidades e templos sobre pirâmides que foram destruídos e abandonados depois da conquista Espanhola. (Scribd, 2008)

1.4.5.1. Os Maias

Os Maias, habitavam a região do actual Guatemala, Honduras, El Salvador e a península de Yucatán, no México. Algumas das suas cidades – estados mais importantes foram: Chichén – Itzá e Maiapan. Os Maias destacaram-se como grandes construtores, tendo erguido pirâmides, templos e até observatórios astronómicos. Revelaram-se excelentes arquitectos, chegando a construir colunas com estátuas e esculturas de grande beleza. Construíram também cidades à beira mar e foram, ainda pintores e escultores, fazendo variadíssimos objectos de adorno e pintura mural. (Scribd, 2008)

1.4.5.2. Os Astecas

Habitavam o vale do México e encontravam-se no auge da sua civilização, quando foram conquistados pelos espanhóis. As suas principais cidades possuíam Templos monumentais, palácios e pirâmides, com avenidas pavimentadas e praças. Também foram notáveis arquitectos ao desenvolver técnicas modernas como a utilização de palanques e rampas para transportar blocos de pedra. Saliente-se que os seus templos eram construídos com grandes blocos de pedras, muito altos porque acreditavam que assim ficariam mais perto dos Deuses.

1.4.5.3. Incas

Os Incas integravam povos de diferentes culturas e localizados em áreas geográficas diversificadas, hoje pertencentes à Colômbia, Equador, Peru, Bolívia, Argentina e Chile. As suas maiores cidades eram Cuzco e Machu Picchu. As suas obras mais importantes foram monumentos construídos com grandes blocos de pedra, erguidos na cordilheira dos Andes. Destacam-se os palácios, templos, fortalezas, e as cidades acima referidas, que conseguiram resistir até aos dias de hoje.

1.4.6. Idade Média

1.4.6.1. Século V ao Século XV

Durante a Idade Média assiste-se de novo a uma enorme utilização de rochas ornamentais para a construção de prédios, palácios, castelos, mosteiros e igrejas. Neste período cada país é caracterizado basicamente pelo uso de um tipo de rocha ornamental específico da respectiva região. A título exemplificativo, em Itália usava-se o Mármore e o Travertino, em Espanha o Mármore, em França o Arenito, na Finlândia e Suécia o Granito.

As relações comerciais das rochas ornamentais estendem-se de um modo mais acentuado, realizando-se a comercialização além fronteiras com recurso a grandes navios, meio impensável até à altura.

Vários factos históricos podem testemunhar estas relações comerciais, como por exemplo, a construção da igreja de São Petersburgo na Rússia, uma região carenciada de rochas do tipo ornamental, por ser uma zona pantanosa, daí este país ter adquirido à Finlândia grande quantidade de blocos de granito Rapakivi , rocha ainda hoje conhecida no mundo inteiro.

Esta época fica também marcada por uma crescente procura e uso de grandes quantidades de mármore Italianos, nomeadamente o Carrara.

Refira-se que esta época é marcadamente influenciada por um ambiente de guerra e de fervor religioso que se reflectem nas construções robustas e imponentes quer de carácter religioso, quer de carácter civil, quer de carácter militar. São exemplo disso as Sés Catedrais Românicas Europeias e Nacionais:

- Catedral de S. Tiago de Compostela (século XII) (figura 9) onde se podem ver onze colunas das quais três são de mármore e as restantes de granito
- Catedral de Pisa e edifícios circundantes (século XI – XII) que se encontram revestidos de alto a baixo de mármore branco, com embutidos de mármore verde escuro, formando bandas horizontais e motivos decorativos, o que alias é característico dos monumentos Italianos
- Sé Catedral do Porto (século XI – XII), um dos mais antigos monumentos da cidade do Porto, em estilo românico, de construção granítica, foi sofrendo muitas alterações ao longo dos tempos, nomeadamente no período gótico e Barroco. É o caso da capela-mor construída no século XVII e onde predominam os mármore de várias cores.

Por outro lado a construção de castelos proliferou um pouco por toda a Europa, por razões defensivas, devido ao contexto de frequentes invasões.



Figura 9 - Catedral S. Tiago de Compostela (imagem retirada de <http://meiroca.com>)

O ressurgimento da escultura monumental de pedra é surpreendente na época românica, sobretudo no século XII, nomeadamente ao longo das estradas de peregrinação para S. Tiago de Compostela (o Apóstolo da igreja St. Sernin – Toulouse, 1090; portal da Abadia de Moissac, 1130). (Janson, 1984)

A partir do século XII, reflexo de uma época de crescimento económico na Europa, surgem novas e grandes construções, mais trabalhadas ornamentalmente e de acordo com as especificidades das regiões. É o novo estilo Gótico, cuja origem se pode fixar, quase rigorosamente no século XII, em França e de um modo especial em Paris. Um dos expoentes máximos desta época é a Catedral de Notre – Dame (1163 – 1200).

Em Portugal é de referir o mosteiro de St. Maria da Vitória, mais conhecido por Mosteiro da Batalha, construído em calcário, sendo considerado a obra-prima do Gótico Português (finais de século XIV). Não foi por acaso que a rocha escolhida para a sua construção foi o calcário, uma vez que é a rocha predominante daquela região. Aliás, nesta mesma época, também a escultura sofreu um importante impulso, nomeadamente em Coimbra, devido à existência de um óptimo material – a pedra Ançã, um calcário fino e brando, também utilizada na construção. A igreja de St. Cruz de Coimbra e a Sé de Lisboa (século XII) são outros exemplos da aplicação deste tipo de rocha.

1.4.7. Renascimento

1.4.7.1. Século XV - XVI

O renascimento foi um movimento de renovação cultural caracterizado por ser um momento de ruptura com as concepções arquitectónicas da idade média, e por apresentar uma nova visão do mundo. Inspira-se na antiguidade clássica e nos seus modelos.

É comum atribuir o nascimento da arquitectura renascentista à construção da cúpula da catedral de Santa Maria del Fiori em Florença (século XV), assim como também esta cidade é considerada o berço do Renascimento. Outro exemplo é a construção da Basílica de Roma (século XVI).

Nesta época o mármore era uma das rochas ornamentais mais valorizadas, até por alusão ao período romano. Na zona da Itália do Norte e Central, predominavam os mármorees brancos e verdes. Em Florença por exemplo, usava-se muito a “Pietra serena”, um arenito resistente de tonalidade salmão.

Em Portugal destaca-se o Mosteiro dos Jerónimos (século XVI) (figura 10) em cuja construção foi utilizado o calcário.



Figura 10 - Mosteiro dos Jerónimos (imagem retirada de <http://ctp.di.fct.unl.pt>)

No seu interior, concretamente na capela-mor da igreja e capelas laterais encontram-se túmulos de mármore, onde estão sepultados o Rei D. Manuel I e os seus descendentes. (Janson, 1984)

1.4.8. Barroco

1.4.8.1. Século XVII - XVIII

Esta época é marcada pelas guerras religiosas entre católicos e protestantes e pelo absolutismo Régio o que dá origem a um estilo de construção mais grandioso e exuberante.

Na Europa, mais concretamente em França, o Palácio de Versalhes (séc. XVIII) e o Palácio museu do Louvre (séc. XVII e XVIII) são as obras mais importantes do período Barroco.

Em Portugal o Palácio Convento de Mafra é considerado um dos mais belos exemplares deste estilo. Para além da sua importância arquitectónica, histórica e cultural reconhecidas, o património geológico do palácio e convento de Mafra procura divulgar os aspectos geológicos e paleontológicos dos tipos litológicos que serviram de base à edificação deste monumento. Uma visita ao edifício proporciona assim uma retrospectiva histórica, pois as rochas que nele podemos observar são testemunho de importantes episódios geológicos da região envolvente. O próprio claustro central apresenta vários tipos de rochas da região com destaque para o Lioz, uma rocha calcária esbranquiçada, compacta e dura. Também na capela se pode observar uma grande variedade de rochas que se conjugam para decorar quer as paredes quer o chão. São diferentes tipos de calcários como o calcário Negro de Mem-Martins, Amarelo de Negrais e Lioz. Finalmente na Sala da Bênção podem-se observar motivos geométricos realizados com vários tipos de rochas da região, de idades distintas e contextos geográficos diversos.

1.4.9. Época Moderna

1.4.9.1. Século XIX - XX

No século XIX dá-se um novo aumento na procura de rochas ornamentais para a construção civil. A procura de mármore Carrara aumenta significativamente face a um comportamento cíclico das tendências de mercado. Alias, a utilização do mármore e do granito em geral na arquitectura moderna torna-se uma característica havendo um aumento exponencial anual.

Outro aspecto a referir é o facto desta época ser fortemente marcada pelo início do processo extractivo de várias tipologias ornamentais, em vários países da Europa. Desde o revestimento de edifícios e fachadas, à indústria do mobiliário e cozinhas, peças decorativas, monumentos, arte funerária e todos os processos decorativos em geral, a produção, extracção e beneficiamento de rochas ornamentais tornou-se um processo em constante expansão, marcado por uma diversificação da tipologia dos materiais a serem utilizados.

Como monumento moderno e obra de notável inventividade tecnológica podemos referir a Ópera de Paris (1861-1874), cujo desenho é moderno e funcional, oferecendo um contraste impressionante entre as suas paredes de granito e o magnífico tecto de vidro. (Janson, 1984)

Em Portugal, é principalmente no século XX que se encontram exemplos das novas concepções arquitectónicas vindas da Europa. A Casa da Música, o mais atraente projecto de Rem Koolhaas, situado em plena rotunda da Boavista e que passou a ser o ponto de encontro entre o antigo e o novo na cidade do Porto. O edifício aparece isolado num quarteirão todo revestido com Travertino. (Saplei, 2008)

Atendendo às exigências e à forte concorrência do mercado, assim como à existência de alguma raridade relativa a algumas tipologias litológicas ornamentais dotadas de uma beleza sem igual, entra-se num novo capítulo da história das rochas ornamentais, ou seja, é iniciada uma nova fase em que se torna relevante o uso de rochas artificiais e rochas ornamentais artificialmente alteradas.

Com recurso a métodos inovadores e ao desenvolvimento tecnológico é possível criar ou recriar, peças únicas, autênticas e igualmente belas de forma a se poder oferecer e/ou completar as exigências tendencialmente crescentes do mercado de forma a poder oferecer produtos ao alcance de todos.

2.Rochas Ornamentais

2.1. Ambientes litosféricos de formação de rochas e ciclo petrogenético

As rochas aflorantes à superfície terrestre podem apresentar diferenças em várias características, como é o caso da composição química, textura e estrutura, características essas que são condicionadas por ambientes de formação específicos.

A nível da litosfera terrestre, definem-se três grandes ambientes petrogenéticos. Os ambientes magmático, sedimentar e metamórfico são caracterizados por gamas específicas de condições termobarométricas, e neles formam-se, respectivamente, rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas.

2.1.1. Ambiente Magmático

Este ambiente caracteriza-se fundamentalmente por:

- Temperaturas elevadas, geralmente acima dos 800°C;
- Pressões variáveis entre as muito baixas no vulcanismo e as muito altas no plutonismo, variando segundo intervalos que evidenciam as diferentes profundidades de ocorrência;
- Variações químicas na constituição das rochas, exclusivas e distintas dos outros ambientes.

Este ambiente distingue - se pela existência de um banho fundido de composição essencialmente silicatada – o magma. A composição química de um magma é, convencionalmente, expressa em termos de elementos maiores, menores e traço. Os elementos maiores e menores são expressos como óxidos: SiO₂, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O (elementos maiores); K₂O, TiO₂, MnO e P₂O₅ (elementos menores). Elementos maiores são, por definição, aqueles com abundâncias acima de 1% em massa, ao passo que os menores são aqueles entre 0,1 e 1% da massa. Alguns elementos, tais

como o Potássio (K) e o Titânio (Ti) estão presentes como elementos de abundância menor em algumas rochas, mas podem atingir proporções de elementos maiores noutras. Abaixo de 0,1% de massa, entra-se no domínio dos elementos traço, sendo que a concentração desses elementos é convencionalmente expressa em termos de **ppm** (partes por milhão).

Diversos óxidos e elementos voláteis (os gases) podem ser adicionados a esta lista, entre os quais se destacam o H₂O, o CO₂, o SO₂, o Cl e o F.

2.1.2. Ambiente Sedimentar

Este ambiente é marcadamente superficial e é definido por valores baixos de pressão e temperatura e por grande variabilidade na composição química das suas rochas. Dada a posição superficial que ocupa, verifica-se um conjunto de alterações químicas de materiais rochosos preexistentes resultantes da presença de oxigénio, dióxido de carbono e de água, das quais se destacam a oxidação, carbonatação, hidratação e hidrólise.

2.1.3. Ambiente Metamórfico

Este ambiente tem a característica particular de possuir uma gama muito alargada de temperatura e de pressões. Tendo em conta o valor relativo destes dois parâmetros, podem distinguir-se vários tipos de metamorfismo, dos quais se salientam o metamorfismo térmico ou de contacto, o metamorfismo dinâmico e o metamorfismo regional ou orogénico.

Relativamente à gama de temperaturas possíveis, foi estabelecido um limite superior de formação das rochas metamórficas, que não excede, por norma, os 800°C. Os processos metamórficos de formação de rochas têm lugar no estado sólido. Caso as condições do meio proporcionem um aumento de temperatura que conduza à fusão dos materiais, atingir-se-á o ambiente magmático, através de um estado intermediário da fusão parcial dos minerais não refractários denominado por ultrametamorfismo.

2.2. Ciclo petrogenético ou ciclo das rochas

As rochas geradas num determinado ambiente geológico são estáveis nesse mesmo ambiente reflectindo as condições termobarométricas aí vigentes através da composição química, da mineralogia, e da textura, isto é, tamanho, forma e arranjo dos seus minerais constituintes. Quando mudam de ambiente, ficam instáveis e tendem, lentamente ou mais rapidamente, a adaptar-se às novas condições de pressão, temperatura e ambiente químico. Assim, e a título exemplificativo, refira-se que, muitos dos minerais das rochas geradas em profundidade se modificam quando afloram á superfície, originando produtos que vão participar na formação das rochas sedimentares. Estas, por sua vez, quando mergulham para zonas profundas, sofrem também transformações, originando as rochas metamórficas e até as rochas magmáticas.

Tendo em conta todas estas transformações, torna-se evidente que a litosfera no seu conjunto, é sede de variados fenómenos naturais que, em parte, ocorrem em profundidade consumindo energia fornecida pelo interior do globo terrestre. Denominam-se fenómenos geodinâmicos internos ou endógenos e neles estão incluídos os de magmatismo (incluindo o vulcanismo), os de metamorfismo e todo um conjunto de acções, das quais resultam deformações e deslocações sofridas pelas massas litosféricas.

Os restantes fenómenos têm lugar na película mais superficial do globo terrestre e consomem energia externa ao planeta, em especial a energia emitida pelo Sol. Estes fenómenos designam-se geodinâmicos externos ou supergénicos.

De todos os fenómenos superficiais alimentados pela energia solar apenas têm expressão geológica aqueles que englobam a alteração das rochas e formação dos solos, nomeadamente a erosão, o transporte dos materiais erodidos e, por fim, a sedimentação.

Concluindo, o processo evolutivo da litosfera divide-se entre fenómenos típicos da geodinâmica interna e da geodinâmica externa, de uma forma cíclica sequencial que, em teoria, se fecha e repete, designada por ciclo das rochas ou ciclo petrogenético. Na maioria dos casos, uma rocha não passa por todas estas fases do ciclo ideal, daí, falar-se de circuitos petrogenéticos (figura 11) mais adaptados à realidade observada.



Figura 11 - O ciclo das Rochas (imagem retirada de e-geo.ineti.pt)

A existência deste ciclo e a passagem dos materiais rochosos para sucessivos ambientes petrogenéticos distintos, justifica uma enorme diversidade de rochas com características mineralógicas e texturais diferentes. Tal facto tem como consequência uma gama enorme de litótipos com aptidões distintas para aplicação como rocha ornamental.

Assim, a inclusão de toda esta informação de natureza geológica tem como objectivo a descrição petrográfica, química e físico mecânica das rochas utilizadas no trabalho.

2.3. As rochas ornamentais em Portugal

A Europa é o continente com maior produção de pedra natural no Mundo. Portugal, juntamente com países como a Itália, Espanha, Grécia e França merecem um especial destaque, contribuindo de uma forma importante com 33% da produção mundial no ano 2000. Em Portugal, a indústria das rochas ornamentais constitui um dos sectores mais importantes, de entre os que têm por base actividades extractivas. Actualmente, Portugal ocupa o oitavo lugar mundial entre os países produtores e exportadores de rochas ornamentais, sendo conhecido como um importante produtor de excelentes mármore. (Moura, 2005)

As rochas ornamentais portuguesas, dotadas de excelentes qualidades naturais, oferecem-nos autênticas obras de arte da natureza que podem ser admiradas em vários pontos espalhados pelo mundo, em distintas aplicações, desde residências a grandes edifícios urbanos, catedrais, esculturas e trabalhos decorativos.

Em Portugal, as rochas ornamentais naturais encontram-se repartidas um pouco por todo o território nacional, contribuindo significativamente para a criação de riqueza e para o desenvolvimento de várias regiões do país. Prosseguindo, num critério de ordem de importância merecem destaque especial os mármore, seguindo-se a grande variedade de calcários de tonalidade creme. Segue-se uma extensa variedade de rochas graníticas e similares ocorrentes no país, abrangendo grande diversidade de texturas e de tonalidades e por fim acrescentam-se as ardósias, de tonalidade cinzenta escura.

A produção de mármore e calcários no território português remonta já há alguns séculos, mais concretamente ao período da ocupação da Península Ibérica pelos Romanos – época de que datam as suas primeiras utilizações fora das regiões produtoras. Mármore da região de Estremoz - Vila Viçosa foram amplamente utilizados em diversas obras no sudoeste Peninsular (Teatro de Mérida – Espanha). (Cevalor, 1996). Como testemunho vivo da presença deste povo na Lusitânia, chegaram até nós alguns monumentos, construções arquitectónicas e elementos decorativos, dos quais se destaca o Templo de Diana em Évora (século II).

Posteriormente, e com o avançar da história, estiveram de igual forma presentes os traços da incessante e eficiente utilização destes tipos de rochas ornamentais, com inúmeras aplicações, das quais se teve oportunidade de referir e ilustrar alguns exemplos anteriormente. A beleza ornamental e as perspectivas de durabilidade destes litótipos, permitiram a sua permanência histórica até aos nossos dias, tornando-os materiais de eleição, sendo preferidos por arquitectos, engenheiros, construtores civis, escultores e decoradores, nos seus trabalhos mais emblemáticos.

Numa perspectiva mais economicista, só a partir do século XV, as rochas carbonatadas portuguesas iniciaram um período de maior utilização e procura a nível internacional, sobretudo para colónias nacionais. No século XIX deu-se a industrialização do sector, face ao incremento da procura de rochas nacionais no mercado internacional.

Em consonância com os relatos históricos, as qualidades naturais das rochas ornamentais portuguesas continuam a não passar despercebidas, tornando-as produto de eleição mesmo nos tempos correntes. A facilidade de exploração, a abundância de reservas, o tamanho dos blocos, a grande homogeneidade textural e cromática, tem proporcionado ao mercado a sua disponibilização com um parâmetro qualidade/preço favorável, colocando dessa forma o mármore no topo da lista dos principais produtos minerais portugueses (Moura, et al., 2007). Segundo dados estatísticos, mais de 50 % da pedra extraída é exportada. Esta tendência foi aumentando gradualmente desde os anos 80 e representou em 2004 um total de 207 milhões de Euros, o que constituiu mais de 50 % do valor das exportações de substâncias minerais nacionais nesse mesmo ano. (Moura, 2006)

Dotado de um património natural tão vasto, Portugal tirou partido dessa importante actividade extractiva e contribuiu para um forte incremento da produção industrial ligada a este sector, para a sua modernização e consequente formação de um sólido e sustentado ramo exportador.

Actualmente, a produção portuguesa de rochas ornamentais assenta basicamente em granitos, mármore e calcários, contando já com um notório crescimento das ardósias, dos quais se efectua larga exportação não apenas em bruto, mas sobretudo de produtos transformados. Os maiores valores de exportação pertenceram aos mármore e calcários (63 %), seguindo-se a exportação de granitos ornamentais e rochas similares (19 %) e a pedra para calçada em calcário e os cubos, paralelepípedos e guias de passeio em granito, com cerca de 15 % do valor total das exportações. A exportação de ardósia foi responsável por 2,8 % do total. (Moura, 2006)

2.4. Caracterização de um litótipo para fins ornamentais

Tal como foi possível apurar com a leitura de pontos anteriores, é facilmente constatável a grande diversidade de rochas existentes no nosso planeta. Dessa forma, e atendendo às inúmeras e variadas situações em que são susceptíveis de serem utilizadas, torna-se imperativo a realização de todo um processo de classificação, de forma não só a definir as rochas que poderão ser dadas como aptas ou inaptas para fins ornamentais, como

também apurar as mais adequadas para determinados tipos de aplicações, ou seja a sua caracterização físico – mecânica. (Moura, et al., 2007)

2.4.1. Caracterização físico-mecânica

Apesar de economicamente a valorização de um determinado litótipo ornamental assentar de uma forma prioritária no sua tonalidade e textura, responsáveis pela definição do respectivo padrão ornamental, torna-se fundamental a determinação das suas características físico-mecânicas através da execução de estudos e ensaios específicos de forma a poder definir com segurança e de forma adequada a sua utilização. Dessa forma, e para além da descrição superficial da pedra (tonalidade, dimensão dos grãos e arranjo estrutural) procedem-se aos seguintes ensaios, que podem ser agrupados em três características fundamentais, consoante a finalidade (Moura, et al., 2007):

- Ensaios de identificação, que tem como principal objectivo a determinação das características básicas das rochas, englobando dessa forma parâmetros como a resistência à compressão e flexão, determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água.
- Ensaios de desempenho em obra, que visam a determinação do comportamento do produto final em obra, e que englobam estudos de coeficientes de dilatação térmica e resistência ao choque, ancoragens e escorregamento.
- Ensaios de durabilidade, que procuram apurar o tempo durante o qual o material em estudo desempenhará as funções para o qual foi concebido, sendo para tal submetido à resistência ao gelo, cristalização de sais, choque térmico e desgaste.

Muitos dos insucessos ocorridos com o uso de rochas ornamentais, devem-se muitas vezes à selecção de litótipos inapropriados, dessa forma este tipo de caracterização visa qualificar os materiais em estudo, de forma a que a sua certificação lhes permita serem aplicados em condições ideais. (Moura, et al., 2007)

2.4.2. Rochas Magmáticas ornamentais alvo de estudo

2.4.2.1. Granito

Os granitos são rochas ígneas resultantes da consolidação em profundidade, de magmas primários ou secundários. (Moura, 2000)

Considerado o maior representante do vasto leque de rochas ornamentais intrusivas, o granito é uma rocha dura, cujo grão pode variar de grosseiro a fino, constituído por grãos minerais visíveis à vista desarmada (rocha fanerítica), quimismo ácido (rico em sílica e alumínio), constituído por mais de 65 % de SiO_2 e composta essencialmente por quartzo e feldspatos alcalinos. Referem-se como minerais acessórios mais comuns a biotite, a moscovite, e a anfíbola. É uma rocha que varia de hololeucocrata a leucocrata, de tonalidade esbranquiçada, cinzenta clara ou cinzenta azulada, rosada ou avermelhada. Apresenta uma estrutura maciça e uma textura granular, encontrando-se com todos os seus componentes bem cristalizados, com um grão que pode apresentar variações de fino a grosseiro. Se os feldspatos presentes adquirirem a forma de grandes cristais diferenciáveis dos restantes a rocha adquire uma textura porfiróide.

É uma rocha ornamental de uso frequente na construção civil, pelo facto de ser dotada de características que lhe proporcionam um alargado número de aplicações.

No sector das rochas ornamentais, a designação de granito engloba quase sempre todos os tipos de rochas intrusivas, como monzonitos, granodioritos e dioritos, por estes possuírem composições minerais e estruturais muito aproximadas. A sua composição mineralógica pode ser constituída por diferentes e variadas associações de quartzo, feldspato e plagioclases. O quartzo pertence ao grupo dos tectossilicatos, possuindo uma estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (SiO_2). É formado por silício e oxigénio na proporção 1:2. O seu rearranjo cristalino é organizado segundo um prisma de seis lados que termina em pirâmides também de seis lados. É um mineral de dureza 7 na Escala de Mohs, e apresenta as mais diversas colorações, mediante as suas variedades, podendo ser incolor ou transparente quando em estado puro, ou violeta, cor de sangue, cinzento, negro ou amarelo aquando da presença de determinado tipo de impurezas (impurezas de óxidos de ferro (hematite), sob a forma de inclusões, são responsáveis pela característica cor de sangue por vezes presente neste mineral) (Deer, et al., 2000).

Por sua vez, os feldspatos pertencem a um grupo de enorme importância, podendo ser subdivididos em Potássicos, Sódicos, Cálcicos e Báricos. Do ponto de vista químico além de silício e oxigênio, os feldspatos também podem conter alumínio, sódio, potássio, cálcio e bário.

Estruturalmente, o silício encontra-se no centro dos tetraedros, com os quatro vértices ocupados pelo oxigênio, que por sua vez, é partilhado com os tetraedros vizinhos, originando uma estrutura tridimensional, estrutura esta que vê os seus espaços livres serem preenchidos por catiões de maiores dimensões.

Relativamente à sua estrutura química, os feldspatos podem ser classificados como pertencentes ao sistema ternário $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite) – KAlSi_3O_8 (feldspato potássico) – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortite), sendo atribuída a designação de feldspatos alcalinos aos feldspatos cuja composição varia entre os extremos dos primeiros dois, e plagioclases para aqueles cuja composição varia entre os extremos sódico e cálcico.

A diadoquia (inter-substituição potássio – sódio, sódio – cálcio e potássio bário) permite dessa forma o aparecimento de séries isomorfias, como é o caso das plagioclases, que possuem como extremo sódico a albite e extremo cálcico a anortite.

Os feldspatos cristalizam no sistema monoclinico (ortoclase) ou no triclinico (plagioclases) sob a forma de cristais geralmente prismáticos, mais ou menos tabulares, frequentemente maclados de elevada dureza mas de baixa densidade. Apresentam uma coloração variada, com tons que variam entre o cinzento, o amarelo, o vermelho, o incolor e o branco. (Deer, et al., 2000)

Os granitos (fig. 12) mais claros (leucocratas), são constituídos por 85 % a 95 % por quartzo e feldspatos, ou seja, pobres em materiais ferromagnesianos.

Os feldspatos, nomeadamente a microclina, a ortoclase e as plagioclases são os principais condicionantes do padrão cromático das rochas graníticas, sendo responsáveis pela sua coloração avermelhada (se contiver Hematite (óxido de ferro)), rosada ou creme – acinzentada presente.

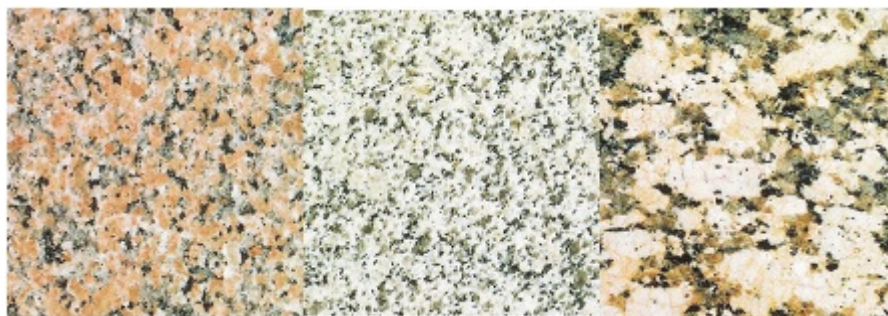


Figura 12 - Amostras de granitos

A cor negra é conferida por minerais máficos, como é o caso das anfíbolas (horneblenda) e micas (biotite).

Tendo em conta a enorme quantidade de granitos existentes e os recursos laboratoriais possíveis, vai-se estudar neste trabalho o granito Amarelo Real, por possuir alteração nos seus feldspatos, facilitando dessa forma o processo de coloração.

Este granito, apresenta um coeficiente de absorção de água de 0,32%, sendo dessa forma saturada facilmente quando imersa em água. (Assimagra, 2007)

Como tentativa de elevar os limites de aplicação do processo, vai de igual forma, numa fase final, ser testado o granito Pedras Salgadas, atendendo a que este se apresenta como um desafio por não possuir alteração dos feldspatos.

2.4.3. Rochas Sedimentares ornamentais alvo de estudo

As rochas calcárias formam um dos maiores grupos de rochas sedimentares, tendo a sua designação origem nos seus constituintes mais representativos que são os carbonatos de cálcio, podendo estes últimos ainda variar entre a calcite e a dolomite. Podem ainda possuir uma origem bioquímica, resultarem de precipitação química, ou serem formados por componentes clásticos.

Mineralogicamente, são constituídas essencialmente por calcite, aragonite, dolomite e, com menor frequência, siderite.

A calcite é um mineral que possui densidade e durezas baixas (3 na escala de Mohs) e apresenta-se, frequentemente, sob a forma de massas microcristalinas compactas

que vão dar origem aos calcários. Quando este sofre metamorfismo origina os mármore. De fórmula química CaCO_3 , este mineral, cristaliza no sistema trigonal, segundo cristais de forma romboédrica, escalenoédricos ou prismáticos de clivagem perfeita. Apresentam-se incolores ou com uma coloração esbranquiçada quando no estado puro, ou coloração diversa na presença de impurezas, como o amarelo, o rosado, o verde e o azul. A entrada de uma quantidade apreciável de magnésio na estrutura provoca, em geral, uma coloração que varia entre o cor – de – rosa pálido a vermelho – rósea. Este mineral revela, frequentemente, ausência de outros iões sendo quimicamente constituído por uma composição bastante aproximada do CaCO_3 puro. No entanto, existem casos em que, efectivamente, a existência desses iões é verificada, substituindo o ião cálcio. Quando este fenómeno acontece, essa substituição ocorre com o magnésio e, em menor escala, com o ferro. (Deer, et al., 2000)

A alteração da calcite efectua-se principalmente por dissolução e substituição, devido à facilidade de solubilização em meios ligeiramente ácidos.

Como componentes acessórios, as rochas calcárias podem conter minerais de argila, quartzo, feldspatos, fosfatos, óxidos, sulfuretos e micas.

Por serem estas as mais representativas na área das rochas ornamentais naturais, serão desta forma as mais estudadas no decorrer do trabalho.

2.4.3.1. Calcário Compacto

Os calcários (fig. 13) são umas das mais típicas e comuns rochas ornamentais de origem sedimentar. Apresentam uma constituição granular fina, possuem textura compacta e por vezes brechóide ou seja com fragmentos de rocha angulosos. É uma rocha com estrutura geralmente estratificada, apresenta uma dureza baixa, na ordem dos 3 na escala de Mohs, e dissolve-se com alguma facilidade na presença de meios ácidos.

São rochas constituídas essencialmente por calcite e podem possuir como componentes acessórios a dolomite, a hematite, a limonite, o quartzo e materiais orgânicos. Como principais impurezas podem possuir sílica, argilas, fosfatos, carbonatos de magnésio, óxidos de ferro e magnésio, dolomite, matéria orgânica entre outros.

Este tipo de rochas podem apresentar coloração variada, mediante a composição química das impurezas que as incorporam. Normalmente vai do branco ao amarelo e do rosado ao vermelho quando possui ocre limonítico ou hematítico. Podem também possuir uma coloração acinzentada ou negra se se encontrar na sua constituição pigmentos carbonosos e matéria orgânica.

O Vidraço de Moleanos foi o tipo de rocha escolhido para o desenrolar dos trabalhos experimentais. Apresenta um coeficiente de absorção de água de 1,73%, sendo que 4,44% da sua constituição corresponde a poros, o que a torna uma rocha bastante absorvente, saturando com facilidade. (Assimagra, 2007)



Figura 13 - Calcário

É uma rocha abundante e facilmente explorável em vários locais. Para além da sua utilização na indústria do cimento e para a produção de agregados, é uma rocha que possui um enorme interesse ornamental, sendo utilizada no revestimento de fachadas, pavimentos, paredes e escadarias. É utilizada geralmente nas variedades lioz, moca-creme, vidraço e moleanos.

2.4.4. Rochas metamórficas ornamentais alvo de estudo

Neste trabalho vão ser abordadas, essencialmente, as rochas metamórficas de médio grau, nomeadamente os mármore, por serem as mais utilizadas no sector ornamental.

2.4.4.1. Mármore

Estas rochas derivam do metamorfismo regional ou metamorfismo de contacto de rochas de origem calcária. Apresentam uma textura granoblástica ou sacaróide com grão variado. São constituídas essencialmente por calcite, mas também podem conter impurezas minerais que lhes conferem diferentes colorações e veios, colorações essas que contribuem, em larga escala, para a determinação do valor comercial deste tipo de rocha.

Nos mármore brancos, geralmente, não existem componentes acessórios nem acidentais, uma vez que a presença destes poderia originar um desvio na coloração. Se assim for, a coloração poderá variar entre o branco, o rosado, o amarelo, o verde e o cinzento.



Figura 14 - Mármore Estremoz Branco (imagem retirada de www.assimagra.pt)

É constituído maioritariamente por calcite, e como componentes acessórios pode conter grafite, pirite ou ilmenite. Pode conter ainda componentes acidentais como quartzo, micas, plagioclases, talco, fosterite, entre outros.

O tipo de mármore escolhido para o desenrolar deste trabalho é o Estremoz (fig. 14). A sua compacidade e coesão dos grãos que o formam é extremamente elevada, apresentando dessa forma uma percentagem de absorção de água de apenas 0,07%. (Assimagra, 2007) Este facto acrescenta um grau de dificuldade ao processo, atendendo ao facto de o grau de absorção ser de um valor de tal modo diminuto, ao ponto de dificultar a coloração da mesma, fenómeno este a ser estudado em maior detalhe mais à frente.

3.Importância dos processos de coloração de rochas ornamentais naturais

3.1. Patentes e trabalhos existentes

Relativamente ao processo de introdução de pigmentação artificial em rochas naturais com fins ornamentais, existem alguns estudos distintos e patenteados.

3.1.1. Processo de coloração artificial de mármore, granitos e rochas em geral

Esta patente, criada por Giuseppe Capulli e registada com o número PI8501553-9 tem como focagem central a injeção de anilinas (corantes resistentes à luz que asseguram a cristalinidade dos materiais), em mármore, granitos e rochas que proporcionam a obtenção de tonalidades raras em pedras comuns, através do emprego de banhos de imersão ou pressão de ar comprimido.

A patente número PI8501553-9

Com o intuito de se fornecer ao mercado um produto de semelhante coloração e beleza foram testados vários processos de injeção de anilinas e pigmentos de cores variáveis em Mármore, Granitos e Rochas, processos esses que vão desde:

- O simples espalhamento de tintas com pincéis e similares em que o efeito de coloração ocorre por absorção e difusão natural,
- Imersão dos materiais num banho de corantes ocorrendo de forma simultânea o aquecimento do meio,
- Processo de difusão total ou localizada de corantes recorrendo ao parâmetro pressão, na presença/ausência de aquecimento.

Dos processos acima referidos, apresentam melhor desempenho na dispersão e fixação dos corantes, aqueles que empregam imersão ou pressão na injeção dos corantes. De seguida vai ser explicado o funcionamento desses processos.

Processo de imersão

Este processo desenvolve-se com recurso a um recipiente de forma e dimensões adequadas às peças a serem tingidas (nº1 na fig. 15).

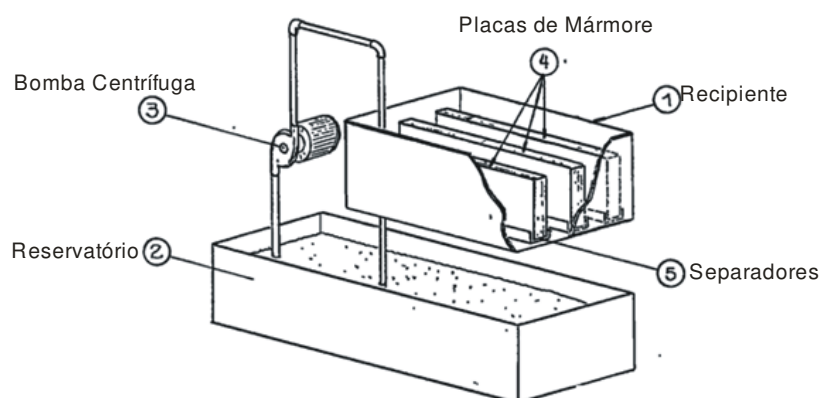


Figura 15 - Mecanismo nº 1 da patente nº PI8501553-9

Este recipiente recebe o corante (anilinas) a aplicar, proveniente de um reservatório (2) com auxílio de uma bomba centrífuga (3), que faz a recirculação entre as placas do material e será responsável pela homogeneidade do meio. Os separadores das placas (5) facilitam e promovem o contacto uniforme e contínuo do corante com as peças.

Processo de difusão

O mecanismo de difusão de corante com base no emprego de pressão, consiste num par de placas metálicas (conjunto macho – fêmea) representadas pelos números 1 e 2, da fig. 16, unidas por quatro parafusos representados pelo número 7. A placa superior encontra-se igualmente ligada ao injetor de corante (número 3) por dois parafusos representados pelo número 6, exercendo pressão de contacto entre este conjunto e a peça a ser tingida (número 4).

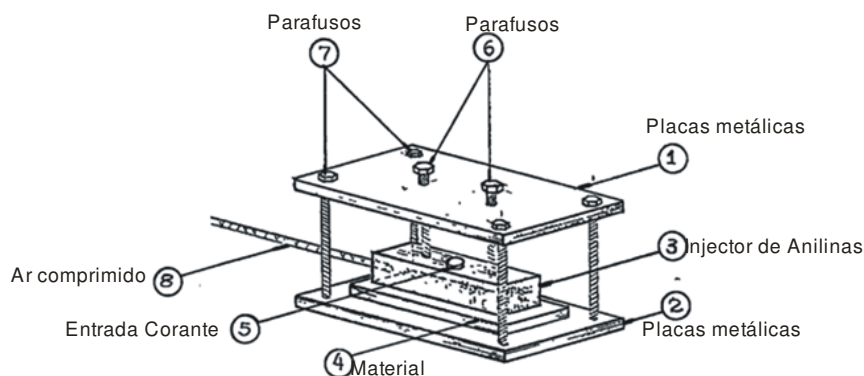


Figura 16 - Mecanismo nº 2 da Patente PI8501553-9

No esquema representativo, mais concretamente no injetor de corante é ainda visível o orifício de enchimento do corante (número 5) e um ponto de admissão do ar comprimido (número 8), representando este o local através do qual irá ser fornecida a pressão ao sistema. A pressão introduzida, vai provocar um avanço forçado do corante, fazendo-o difundir-se através dos veios naturais das placas a serem tingidas, variando esta em função da composição e dureza do material a tratar.

Fazendo variar as disposições físicas do injetor de corantes torna-se assim possível a obtenção de uma coloração diferenciada (pontual, por faixas ou total), coloração esta que é fortemente favorecida quando o parâmetro aquecimento é adicionado ao sistema, uma vez que um prévio aquecimento das peças reduz a humidade presente no material a tingir, aumentando dessa forma o grau de absorção do corante.

De ambas as experiencias realizadas foi comprovado um melhor desempenho de absorção e coloração por parte dos corantes formados por anilinas, sendo constatado no entanto que apenas as de mais elevado ponto de solidez à luz, ou seja, as de maior resistência aos UV, podem ser utilizadas em ambientes de duradoura exposição a estes sob pena de não perderem a referida coloração (Capulli, 1985).

3.1.2. Processo tecnológico de fusão molecular da cor com as estruturas cristalinas das rochas – “Intercrystalline”

O processo tecnológico de fusão da cor com as estruturas cristalinas das rochas, designado por Intercrystalline, é um processo testado em vários Institutos de Pesquisas reconhecidos internacionalmente (IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas e INT – Instituto Nacional de Tecnologia, ambos no Brasil), e patenteado conjuntamente com os seus produtos finais em cerca de 137 países.

A patente “Intercrystalline” (PI 0603397-0 A), resulta do facto de o fluxo dos agentes de coloração ocorrer inter - cristais, resultando na fusão molecular da cor com os cristais de uma extremidade à outra da rocha.

Este processo, testado e aprovado à mais de 10 anos, produz a mudança de cor nos cristais mais profundos da rocha, de uma forma completa e permanente, conservando as características físicas (porosidade e resistência mecânica) e cristalinas dos materiais apresentando dessa forma os seus veios e texturas originais, tornando-os de igual modo aptos para o beneficiamento convencional (mesmo tipo de transformação e tratamento ornamental que as rochas naturais convencionais). Assenta sobretudo no parâmetro porosidade das rochas, bem como as suas possíveis alterações quando submetidos a variações de factores atmosféricos como a temperatura, a pressão e a humidade, sendo capaz de alterar a coloração dos cristais da rocha, originando uma extensa variedade de texturas e tonalidades em mármore e granitos naturais. Existem actualmente cerca de 200 novas cores padronizadas e diferentes efeitos visuais de texturas (a figura 17 apresenta alguns desses exemplos).

Este processo desenrola-se em linhas gerais com o fornecimento de calor, alta pressão e vácuo ao sistema, com a simultânea coloração pelo método “Intercrystalline”, conferindo uma coloração intensa e profunda (cerca de 2 a 3 cm nos mármore e 1 cm nos granitos).

Esta patente conta ainda com a particularidade de não selar os poros do material, nem permanecer restrito à superfície do mesmo, evitando dessa forma a exclusão natural do agente corante por parte do material, bem como a ocultação da estrutura cristalina da rocha.

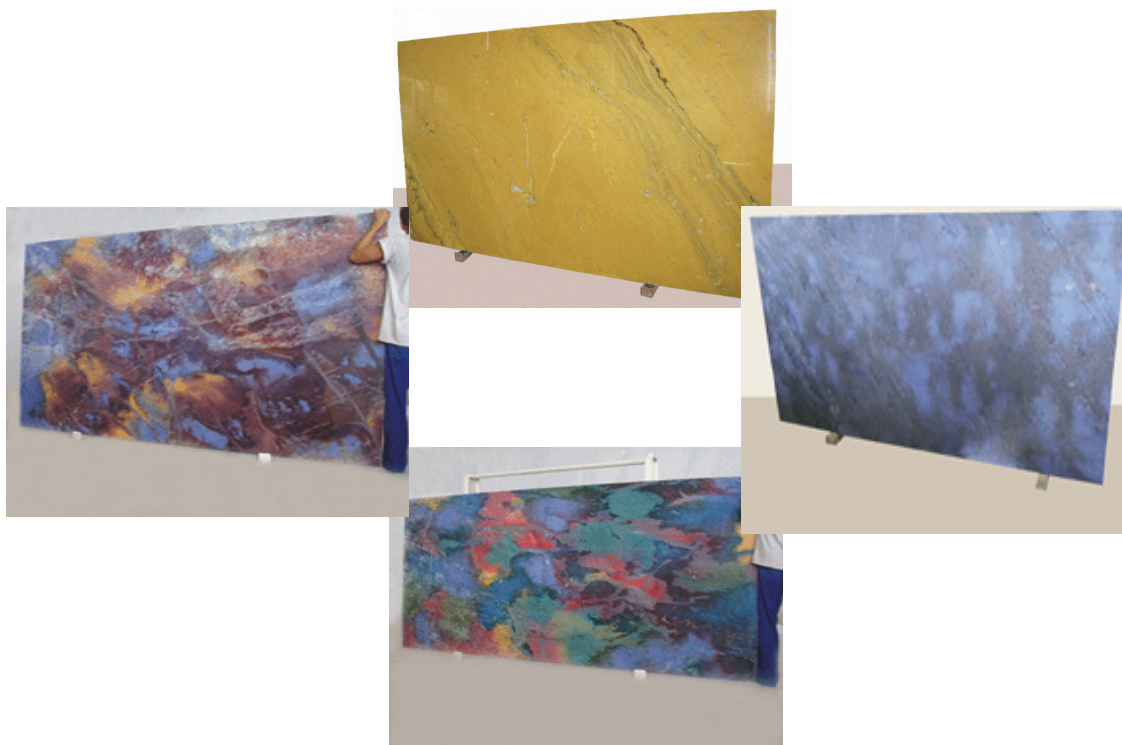


Figura 17 - Chapas submetidas ao processo “Intercrystalline” (www.royalonline.com.br)

De acordo com os proponentes da patente, o processo provoca a fusão molecular da cor com as estruturas cristalinas mais profundas da rocha, tornando os pigmentos de coloração num novo componente da mesma.

Alcançados os produtos finais, foram analisados pelos institutos acima referidos, sendo submetidos aos seguintes testes:

- Resistência à abrasão: apresentou-se inalterado no parâmetro coloração (parâmetro em estudo), apresentando um comportamento idêntico aos materiais de coloração natural.
- Resistência mecânica: atendendo a que o material não sofre alterações na estrutura cristalina quando submetido ao método “Intercrystalline”, os materiais vão apresentar a mesma resistência que os originais.
- Agressão química externa: quando submetidos a produtos de uso diário, como é o caso dos detergentes, acetona, álcool, éter, sabões, água oxigenada, assim como produtos alimentares, apesar de nalguns casos (principalmente nos produtos de origem corrosiva) poder existir ataque aos componentes da rocha, estes não afectam a coloração introduzida.

- Industrialização e beneficiação: neste estudo chegou-se à conclusão de que o produto final pode ser submetido a operações de corte, polimento e acabamentos, sem necessidade de se recorrer a nenhuma atenção especial, atendendo ao facto de não existir qualquer tipo de penalização para a coloração introduzida.
- Padronização e Reprodutibilidade: todos os agentes de coloração usados no processo encontram-se padronizados de forma a permitir uma rápida reprodutibilidade, sendo no entanto apenas permitidas variações na coloração natural dos mármore e granitos.
- Utilização e durabilidade: o processo “Intercrystalline” assegura a inalterabilidade da resistência físico mecânica bem como a homogeneidade e resistência da coloração aplicada, tornando dessa forma o produto final apto para a utilização em todo tipo de ambientes internos (pisos, revestimentos, peças de decoração, bancas e balcões de cozinha, casa de banho), sendo apenas contra-indicados em usos exteriores, atendendo a que cerca de 60% dos mármore e granitos naturais, também sofrem acção danosa, sendo o seu efeito estético prejudicado pela exposição permanentes à acção dos raios UV e intempéries.

O processo “Intercrystalline” garante dessa forma uma tecnologia que viabiliza a produção e comercialização de material de coloração padronizada, com a hipótese de reprodução e tentativa de imitação de materiais exóticos (raros na natureza), a mais baixo custo, oferecendo uma alternativa de escolha, competitividade, e qualidade ao mercado da construção e decoração. (www.royalonline.com.br, 2003)

A patente Intercrystalline - PI 0603397-0 A

Esta invenção, tal como acima foi referido, engloba processo de coloração de peças de mármore, granitos e calcários, recorrendo a processos de utilização de abafamento, vácuo e pressão, podendo ainda estes métodos serem combinados e aplicados em materiais com ou sem acabamentos.

Processo nº 1

A pedra recebe na sua superfície a solução corante, aplicada com recurso a pincéis, rolo ou pistola, podendo a mesma peça de rocha receber varias tonalidades em simultâneo e em seguida é colocada numa câmara estanque que está representada pela figura 18. A câmara é selada por tempo variável, até que o corante penetre pelos poros da rocha.

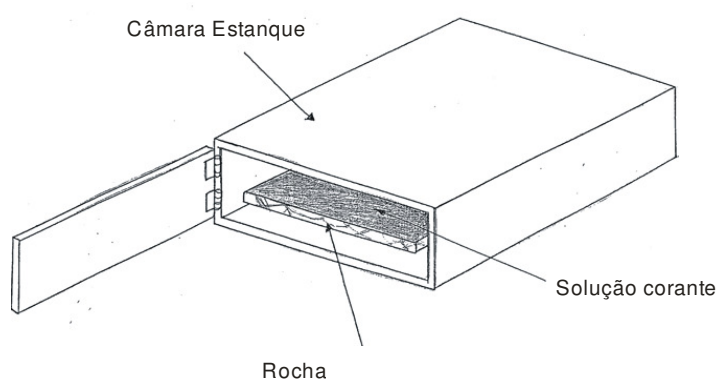


Figura 18 - Câmara Estanque da patente PI 0603397-0 A

Como acréscimo deste processo, pode-se ainda proceder ao aquecimento da câmara estanque ou da pedra para uma mais rápida absorção.

Processo nº 2

A pedra, após receber a solução corante com recurso aos métodos acima referidos, é inserida numa câmara de vácuo que está representada em corte pela figura 19. De seguida, a câmara é selada, procedendo a uma remoção do ar do seu interior com recurso a uma bomba de vácuo, que por sua vez vai forçar a solução a atravessar a rocha através do emprego de pressão negativa de ar exercida na superfície oposta.

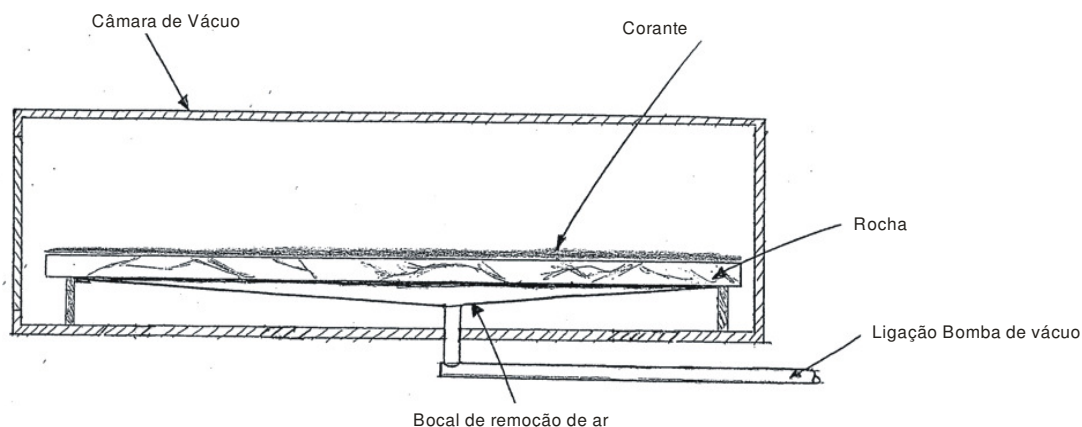


Figura 19 - Câmara de Vácuo da patente PI 0603397-0 A

Dessa forma, a substância corante é absorvida pelos poros da peça, como se pode observar na figura 19.

Processo nº 3

A pedra, após receber a solução corante é inserida numa câmara de pressão, que é representada em corte pela figura 20. A câmara é selada e, de seguida com recurso a um compressor é gerada pressão positiva de ar dentro da câmara que força a solução a atravessar a rocha. Dessa forma, a substância corante atravessa os poros da peça, como se pode observar na figura que se segue.

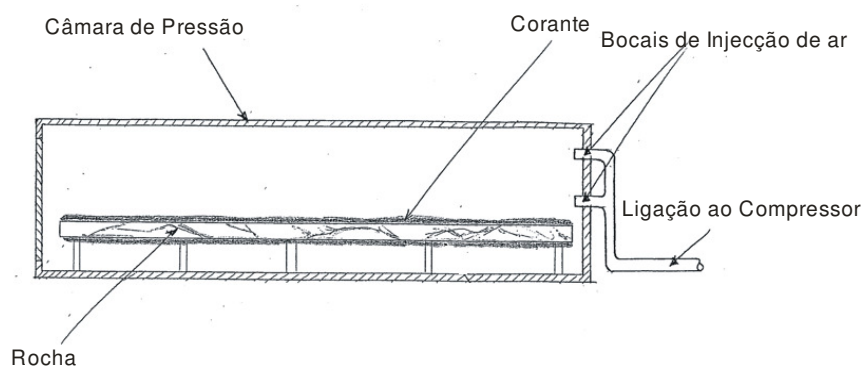


Figura 20 - Câmara de Pressão da patente PI 0603397-0 A

Os referidos processo de coloração podem ainda ser complementados com recurso a um impermeabilizante, misturado na solução corante, que vai actuar como protector de

agentes de degradação da rocha, protector de coloração, abrasão e desgaste natural. (Deccaché Neto, 2008)

3.1.3. Método para colorir peças de rocha por raio laser

A patente número PI9408421-1

Este método refere-se a uma patente actualmente activa, o que, por motivos de confidencialidade, proporciona apenas um acesso restrito ao seu resumo.

O seu esquema de funcionamento assenta basicamente num método para colorir peças de rocha, essencialmente de mármore, que é submetida a um feixe de raios laser, que pode ser usado para uma coloração parcial ou total. Logo após a peça entrar em contacto com os raios laser, é submetida à acção de um corante apropriado. A difusão do pigmento na peça faz com que esta altere a sua cor na zona afectada pelo laser.

Este método permite ainda o ajuste da profundidade da penetração do corante em função da frequência utilizada.

Desta forma é possível a transformação de rochas de menor valor em rochas de maior valor ornamental. (Rabaca, et al., 1994)

3.1.4. Processo químico orgânico de coloração e protecção de Rochas Calcárias, Carbonatadas, e Vulcânicas

A patente número PI0215960-0 PI0304328-2

Tal como o anterior, este método refere-se a uma patente actualmente activa, proporcionando igualmente, por questões de confidencialidade, um acesso restrito ao seu resumo.

O seu processo de funcionamento assenta na mudança de cor das rochas calcárias, carbonatadas e vulcânicas recorrendo à impregnação de uma composição química orgânica natural.

A coloração é realizada com recurso a técnicas artesanais de grande simplicidade, recorrendo-se numa das técnicas ao uso de uma borracha de limpeza de pisos assim como a um pulverizador manual.

O corante é constituído por 98% de um composto orgânico natural, ao qual se adiciona 2% de um derivado de Oxalanilida que desempenha a dupla função de actuar como fixador do corante e como filtro UV.

Após a aplicação do corante, é aplicada uma cera vegetal que vai desempenhar o papel de seladora, atribuindo por outro lado brilho à pedra.

Esta patente recorre a uma composição e a um processo inédito, baseada na teoria de que a própria natureza da composição dos cristais aceita um processo artesanal de impregnação do corante que prescinde do uso de energia eléctrica em todas as suas etapas, bem como da maquinaria usada pelas outras patentes. (Pelaes, 2004)

3.1.5. Pedra natural clarificada e processo de obtenção

A patente número PI0304389-4

Também este método se refere a uma patente actualmente activa, sendo aplicado o mesmo regime de confidencialidade.

Esta patente consiste na obtenção de uma pedra natural de cor branca e amarelada, obtida a partir da pedra natural de Arenito Vermelho.

A teoria deste processo consiste no mergulhar de uma pedra natural de Arenito Vermelho num banho de imersão em solução de água desmineralizada com ácido sulfúrico ou ácidos clóricos, sendo posteriormente submetida a secagem em forno industrial, de forma a clarificar até a tonalidade branca e amarelada.

Este processo reivindica a manutenção de todas as características da pedra vermelha original, considerando o produto final como apropriado para utilizações em pisos ou revestimento de todo o tipo de construções, proporcionando ainda a vantagem de possuir uniformidade na coloração. (Lustre, 2003)

3.1.6. Método e formulação para coloração de rochas naturais e/ou artificiais e colorações resultantes.

Este método desenvolvido por Francisco Herraiz Martinez, Miguel Herraiz Martinez e Juan José Herraiz Martinez consiste essencialmente na utilização de um pigmento de coloração e um solvente. A esta formulação pode ser adicionada uma resina sintética como elemento fixante de coloração e certos aditivos opcionais, tendo estes que ser compatíveis com os componentes principais.

Este método compreende ainda a submersão total da rocha a ser pigmentada na formulação que foi previamente preparada por mistura dos componentes da mesma e colocada num recipiente adequado.

A pedra é retirada após um determinado período de tempo de forma a permitir a coloração total, sendo de seguida submetida à secagem.

Esta invenção permite que a rochas resultantes sejam usadas no sector da construção e fins decorativos, principalmente na indústria de pavimentos.

Segundo os inventores, os métodos existentes no mercado para fornecimento de coloração a rochas naturais consistiam apenas numa impregnação superficial, mantendo-se o seu interior com a coloração original, não permitindo dessa forma os processos de beneficiamento, como são exemplos o corte e o polimento, ocorrendo, por isso, a remoção da pigmentação aplicada. Dessa forma, tornou-se imperativo o estabelecimento de retoques finais a uma técnica que permita que uma porção inteira de rocha natural/artificial seja colorida. Com uma ideia focada nesse mesmo ponto central, foi desenvolvido pelos requerentes todo este trabalho que abaixo se passa a explicar em detalhe.

A patente número EP 1347019 A1

A presente invenção refere-se a um conjunto de formulações de coloração de rochas ornamentais naturais/artificiais que permitem a coloração total de toda a porção rochosa.

As formulações são caracterizadas por certas misturas de substâncias, essencialmente pela existência de um pigmento ou agente corante, um solvente, uma resina sintética e, nalguns casos, alguns aditivos. A escolha da formulação pode variar entre três

tipos (A, B ou C) de acordo com a rocha a colorar, tipos estes que irão ser descritos mais abaixo.

O resultante método de coloração é essencialmente caracterizado na medida em que compreende as seguintes opções:

1. Preparação da formulação seguindo um dos parâmetros abaixo definidos.
2. Submersão da rocha a ser colorida na formulação preparada anteriormente.
3. Remoção da rocha da dita formulação e secagem completa de forma a obter uma rocha colorida de forma permanente, resistente ao meio ambiente e à acção dos raios Ultra Violetas.

Este procedimento em linhas gerais é aplicado a todos os tipos de rochas ornamentais.

Formulação A

Esta formulação consiste numa mistura líquida de uma resina sintética, um pigmento ou corante e um solvente compatível com ambos os produtos.

A proporção dos componentes da formulação A é dada pela tabela que se segue:

Tabela 1 - Formulação A (retirada d patente número EP 1347019 A1)

Componentes	Valor %
Solvente	50 – 90
Pigmento e/ou corante	0,1 – 15
Resina	2 – 50

Resina

Em princípio é possível recorrer a uma ampla variedade de resinas de naturezas diferentes, como por exemplo resinas acrílicas, poliuretanos, silicones, hidrocarbonetos de elevado peso molecular, entre outras. Devem, no entanto, como únicos requisitos possuírem compatibilidade com os restantes constituintes da formulação e possuir uma capacidade de adesão suficiente de forma a fixar a cor à rocha para que esta permaneça permanentemente colorida em toda a sua extensão. No entanto, para este propósito, o inventor aponta as resinas acrílicas como sendo especialmente adequadas.

Corante

Qualquer material de coloração é compatível com a resina e o solvente, isto é, permite que se use tanto um pigmento como um corante. No entanto, o pigmento ou o corante devem possuir uma alta capacidade de coloração de modo a permitir a sua penetração em toda a extensão rochosa e aí permanecer.

Para além disso, o pigmento ou o corante devem ser resistentes às intempéries ambientais e extremamente resistentes aos raios UV, de modo a que a cor permaneça inalterável com o passar do tempo. As anilinas por exemplo, podem ser citadas como corantes que preenchem esses requisitos.

Solvente

Qualquer solvente ou mistura de solvente, incluindo a água, pode ser usado devendo este, no entanto, possuir a capacidade de fazer o complexo pigmento/resina penetrar de forma profunda na rocha, fornecendo-lhe uma coloração permanente e resistente aos mais agressivos agentes externos acima mencionados. As cetonas (por exemplo a acetona), óleos naturais ou derivados do petróleo, solventes aromáticos (por exemplo o xileno), ou qualquer outra mistura compatível além da água, pode ser indicada como solvente.

O exemplo que se segue ilustra um caso específico da formulação A na qual estão compreendidos:

- Resina acrílica comercial – 19%
- Xileno – 38%
- Acetona – 38%
- Corante – 5%

Formulação B

Esta formulação consiste numa mistura líquida oleosa compreendendo óleos naturais ou sintéticos, corantes e/ou pigmentos compatíveis e um solvente compatível com

ambos os produtos, com o intuito de ajustar a viscosidade. Se desejado, a mistura pode ainda conter um agente de secagem.

A proporção dos componentes da formulação B é dada pela tabela que se segue:

Tabela 2 - Formulação B (retirada d patente número EP 1347019 A1)

Componentes	Valor %
Solvente	1 – 50
Pigmento e /ou corante	0,01 – 20
Óleo	50 – 99

Óleo

Os óleos utilizados podem ser naturais ou sintéticos, e podem provir de um grupo derivado do petróleo, tal como as parafinas, óleos de silicone, ceras, entre outros.

Corante

Em princípio, qualquer material de coloração é compatível com o óleo e o solvente, tendo a versatilidade de se poder usar tanto um pigmento como um corante. Tal como na formulação A, o pigmento ou o corante devem possuir uma alta capacidade de coloração de modo a permitir a sua penetração em toda a extensão rochosa e aí permanecer.

A resistência às intempéries ambientais e aos raios UV deve ser grande, de modo a que a cor permaneça inalterável com o passar do tempo.

Solvente

Do mesmo modo que na formulação A, o solvente deve ser capaz de fazer o pigmento penetrar profundamente na rocha, dando-lhe uma coloração permanente e resistente aos agentes agressivos externos já mencionados. O grupo das cetonas, da qual faz parte a acetona, é mencionado por apresentar as características essenciais de um excelente solvente a ser utilizado neste caso particular.

O exemplo que se segue ilustra um caso específico da formulação B na qual estão compreendidos:

- Óleo derivado do Petróleo – 58%

- Acetona – 40%
- Corante – 2%

Formulação C

Esta formulação consiste numa mistura líquida aquosa que inclui corantes e/ou pigmentos compatíveis e uma pequena quantidade de solvente também compatível, atendendo à quantidade de água presente. Além disso, a formulação pode incluir ainda uma resina como um elemento fixador a cor e aditivos tais como agentes anti-espumantes e agentes de preservação compatíveis com os restantes componentes da formulação.

A proporção dos componentes da formulação C é dada pela tabela que se segue:

Tabela 3 - Formulação C (retirada d patente número EP 1347019 A1)

Componentes	Valor %
Água	20 – 99
Pigmento e/ou corante	0,01 – 50
Aditivos	0,01 – 35
Solvente	0 – 10
Resina	0 – 60

Resina

Em princípio, é possível recorrer a uma ampla variedade de resinas de natureza diferente, devendo cumprir os mesmos requisitos que os mencionados para a formulação A.

À partida, qualquer tipo de resina é compatível com os corantes, aquando da presença da água e do solvente, no entanto, para este propósito o inventor aponta as resinas acrílicas como sendo especialmente adequadas.

Corante

Em princípio, qualquer material de coloração é compatível com a resina e o solvente, permitindo a versatilidade de se poder usar tanto um pigmento como um corante. No entanto, o pigmento ou corante devem possuir uma alta capacidade de coloração de modo a permitir a sua penetração em toda a extensão da rocha e aí permanecer.

Para além disso, o pigmento ou o corante devem resistir às intempéries ambientais e aos raios UV, de modo a que a cor permaneça inalterável com o passar do tempo.

Solvente

A formulação C usa basicamente água como solvente, mas pode incluir uma certa proporção de outros solventes compatíveis com os restantes componentes da formulação. Solventes naturais ou sintéticos, óleos miscíveis na água, gorduras ou ceras em conjunto com um agente activo à superfície, álcoois, ácidos entre outros podem ser usados, mas geralmente dá-se preferência ao glicol.

O solvente deve ser capaz de fazer o pigmento penetrar profundamente na massa rochosa, fornecendo-lhe uma coloração permanente e resistente aos mais agressivos agentes externos acima mencionados.

O exemplo que se segue ilustra um caso particular da formulação C, na qual estão compreendidos:

- Água – 90%
- Agente de Preservação – 1%
- Corante – 9%

Desta forma, as presentes formulações tornam-se aptas a serem usadas em qualquer tipo de rocha, podendo ser sujeitas a qualquer tipo de operações de beneficiação.

Relativamente ao processo de pigmentação propriamente dito, é realizado num tanque apropriado, de dimensões adequadas com o tamanho e quantidade de pedra a ser tingida, no qual é colocada a formulação homogeneizada.

As rochas são mergulhadas totalmente na solução, podendo o tempo de imersão variar em função do seu tamanho, espessura ou quantidade entre uma hora e sete dias.

Depois de passado o tempo de imersão, as rochas são removidas e são deixadas a secar num local fechado à temperatura ambiente. Como é evidente o tempo de secagem vai também depender das dimensões e quantidade de rochas, assim como da temperatura ambiente. Normalmente são requeridos alguns dias para que as rochas estejam prontas, sendo ainda, nalguns casos, necessária a adição de um agente de secagem ao sistema.

Pode-se concluir de todo este processo que todas as formulações são obtidas a partir de processos simples e tecnologias acessíveis, fornecendo uma nova forma para obtenção de rochas de colorações desejadas não existentes na natureza, sendo este processo resistente às formas de tratamento e beneficiamento sem que a cor natural seja exposta. Esta invenção representa uma abertura de horizonte no campo da tecnologia, assim como no sector da construção e decoração. (Martinez, et al., 2001)

4. Pigmentos e Corantes

4.1. Breve Introdução histórica

A utilização da cor por parte da humanidade teve origem há mais de 20 mil anos. Várias relíquias do ponto de vista histórico chegaram aos nossos dias e apontam para o período glacial, como o início da utilização de materiais possuidores de coloração. Exemplo disso, foi a utilização da fuligem, originária da coloração Negro de fumo e o Ocre (cor marron derivada de determinado tipo de argilas), para representar imagens de culto nas paredes das grutas que serviam de habitação humana há vários milénios.

Os primeiros pigmentos eram dessa forma obtidos directamente da natureza, tanto de origem mineral (terras e rochas), como de origem orgânica (vegetal e animal).

Por volta de 3000 a.C. foram produzidos alguns corantes sintéticos, como é o caso do azul Egípcio. Outro corante também muito utilizado era o Índigo Natural, conhecido desde os Egípcios até aos Bretões, extraído de uma planta denominada *Isatis Tinctoria*.

A partir dessa época, muitos corantes naturais foram sendo descobertos.

Durante o período Romano por exemplo, a partir de um molusco denominado *Murex*, foi retirado um importante corante vermelho, utilizado na coloração das capas dos Centuriões.

Em 1856, William H. Perkin ao realizar um estudo sobre a oxidação da fenilamina (anilina) com dicromato de potássio, descobre uma bonita coloração avermelhada. Através da repetição do processo, obteve um novo corante ao qual chamou de Púrpura de Tiro, que posteriormente patenteou e iniciou a sua produção de dimensões industriais. Mais tarde este corante orgânico sintetizado foi denominado pelos franceses de Mauve.

Após estas descobertas de William Perkin, houve uma corrida por parte da Química com o intuito de sintetizar outros corantes. Esta descoberta foi sem dúvida uma das mais importantes neste ramo, atendendo a que ainda hoje se utiliza o termo “anilina” para designar qualquer substância corante, apesar desta última não ser um corante mas sim um ponto de partida para a elaboração dos mesmos.

Em finais do século XIX o processamento industrial de corantes sintéticos estende-se a vários países, como é o caso da Alemanha, Inglaterra, França e Suíça sendo a sua produção absorvida pelas indústrias têxteis, indústrias de curtumes e papel. No final da década de 90, do séc. XIX, as indústrias de maiores dimensões implantam unidades fabris próprias ou estabelecem parcerias com fabricantes de corantes locais. (Abiquim, 1996)

4.2. Pigmentos - O que são?

Um pigmento é um particulado sólido, de natureza orgânica ou inorgânica, colorido ou possuidor de fluorescência, insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado, não realizando dessa forma uma reacção física ou química com este.

Os pigmentos podem ser caracterizados com base nos seguintes parâmetros:

- Cor
- Composição química
- Método de preparação
- Uso

No entanto, utiliza-se uma caracterização mais genérica, dividindo-os em dois grupos, e cada um deles em dois subgrupos, a saber:

- Corantes (de origem vegetal ou animal)
 - Naturais – Produzidos pela Natureza
 - Sintéticos – Produzidos por processos químicos
- Pigmentos Inorgânicos ou Minerais
 - Naturais – Produzidos pela Natureza
 - Sintéticos – Produzidos por processos químicos

Ao contrário do que acontece com os corantes, os pigmentos inorgânicos fornecem a coloração através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido, não perdendo dessa forma as suas características estruturais e cristalinas.

Ambos revelam características distintas sendo por isso adaptáveis a situações igualmente distintas. (Bondioli, et al., 1998)

4.3. Pigmentos Inorgânicos

Contrariamente aos corantes, os pigmentos inorgânicos apresentam uma grande estabilidade química e térmica e constituem uma ameaça menor no que respeita à toxicidade tanto para o homem como para o meio ambiente.

Os pigmentos inorgânicos naturais foram durante um longo período os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Estes pigmentos eram extraídos de forma abundante da natureza, dos quais apresentam uma maior relevância os óxidos simples e as espinelas, elementos ainda hoje utilizados com grande emprego industrial, atendendo às suas características, à sua capacidade de coloração e ao baixo custo. No entanto, atendendo a que se trata de produtos naturais, apresentam dificuldade na reprodução do agente de coloração, consequência da diferenciação nas composições químicas dos elementos naturais, assim como da presença de impurezas.

Face a esta dificuldade na homogeneização, surgem mais tarde os primeiros processos de síntese deste tipo de pigmentos.

Atendendo a que a síntese engloba processos químicos laboratoriais, este tipo de pigmentos podem dessa forma ser produzidos com um elevado nível de pureza e uniformidade, sendo possível a obtenção de colorações dificilmente obtidas com o emprego de pigmentos inorgânicos naturais. Para além disso, este tipo de pigmentos apresenta ainda uma maior estabilidade térmica e química permitindo a coloração de materiais a elevadas temperaturas. No entanto, são de custo mais elevado comparativamente com os naturais, sendo a sua utilização constantemente ponderada.

Dentro deste tipo de pigmentos, merecem especial destaque os pigmentos que demonstram alta estabilidade quando em contacto com vidros ou suportes cerâmicos (devem possuir estabilidade quando submetido a temperaturas na ordem dos 1200 a 1300° C), ou esmaltes através do englobamento destes, mediante processos de síntese na presença de uma fase líquida viscosa (matriz líquida), ou mesmo no estado sólido (matriz cristalina), apresentando-se extremamente estáveis do ponto de vista químico e térmico.

Para além do quimismo, composição, pureza e estabilidade, uma das propriedades mais importantes de um pigmento é a sua capacidade de coloração. De uma forma geral, a cor pode ser definida como uma manifestação física da luz modificada, resultante da

absorção/reflexão parcial da radiação visível, que incide sobre um objecto e consequente resposta dos seres humanos ao estímulo físico - psicológico provocado.

Apesar de possuírem um baixo poder de coloração, os pigmentos inorgânicos possuem um alto poder de cobertura. A capacidade de cobertura é fortemente influenciada pelo parâmetro opacidade deste tipo de pigmentos, ou seja a capacidade que este tem de impedir a transmissão da luz através da matriz de um dado material. Por sua vez, a opacidade de um pigmento vai depender das dimensões das suas partículas e da diferença entre os índices de refração dele próprio e da matriz. Quanto mais fino é o pigmento, maior é a sua tendência a solubilizar-se numa determinada matriz, isto é, torna-se extremamente importante a determinação da distribuição granulométrica adequada, de modo a compatibilizar a velocidade de dissolução numa determinada matriz com a capacidade de coloração. Na maior parte das aplicações industriais, os pigmentos de coloração devem ter as suas dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 μm .

Relativamente à sua solubilidade química, este tipo de pigmentos deve apresentar compatibilidade com os outros componentes da matriz de forma a evitar reacções químicas entre ambos. (Lewis, et al., 1998), (Bondioli, et al., 1998)

Na actualidade, são usados maioritariamente pigmentos inorgânicos de origem sintética, atendendo à facilidade de posterior reprodução e homogeneidade dos mesmos.

4.3.1. Exemplos de alguns Pigmentos Inorgânicos

4.3.1.1. Cádmio

Subproduto descoberto por Friedrich Stromeyer no século XIX, resultante da fundição do zinco, um dos maiores processos industriais da altura.

É caracterizado por possuir uma coloração que pode variar entre amarelo e alaranjado consoante a granulação. Este tipo de pigmentos tende a cair em desuso face à toxicidade do cádmio.

Amarelo de Cádmio

É um dos mais comercializados na actualidade por questões económicas. É um pigmento de origem sintética (sulfeto de cádmio - CdS).

Laranja e Vermelho de Cádmio

São dois pigmentos provenientes do amarelo de cádmio, aos quais se adiciona selénio no lugar do enxofre. São dois pigmentos de origem sintética. As tonalidades laranja ou vermelho dependem da quantidade de selénio presente.

Amarelo, Laranja e Vermelho de Cádmio – Bário

Esta conjugação entre o Cádmio e o Bário surge por interesses meramente económicos, atendendo ao facto de esta conjugação baixar o preço do produto. No entanto, este sintético assegura o brilho, opacidade e permanência dos seus homólogos. (Barcelos, 2008)

4.3.1.2. Crómio

Os pigmentos que envolvem o crómio são caracterizados pelo fornecimento de cores esverdeadas. São de natureza sintética com destaque central para o óxido de crómio e para o veridian, pigmentos esses que se passam a descrever de seguida.

Verde óxido de crómio

Tal como o próprio nome indica, é constituído essencialmente por óxido de crómio calcinado. É um pigmento de características opacas. O óxido de crómio apresenta uma cor verde azeitona, sendo um dos únicos pigmentos de cor verde que possui cor suficientemente estável para aplicação em materiais de construção.

Veridian

Pigmento de cor verde. Descendente do verde óxido de crómio tendo introduzido água na sua rede cristalina, de forma a exibir e conferir características de transparência. (Barcelos, 2008)

4.3.1.3. Cobalto

Descoberto pelo sueco Suen Rinmann em 1780, foi apenas introduzido como pigmento em 1835.

É caracterizado por possuir uma coloração que pode variar entre o verde e o azul, passando pelo amarelo e violeta.

Apesar da designação de pigmentos de cobalto, este elemento maioritário encontra-se sempre associado a um segundo elemento.

Verde Cobalto

É um pigmento de origem sintética, constituído por óxidos de cobalto e zinco. Demonstra características opacas.

Azul Cobalto e Azul Cerúleo

Pigmentos de origem sintética, sendo o primeiro constituído por óxidos de cobalto e alumínio, apresentando dessa forma semi-transparência e o segundo por óxidos de cobalto e estanho, apresentando opacidade.

Azul Cerúleo – Crómio

Pigmento sintético de característica opaca. É constituído por óxidos de cobalto, crómio e alumínio o que lhe confere força, tons claros e brilhantes, tornando-o dessa forma um dos pigmentos inorgânicos de melhores características e de maior importância.

Violeta Cobalto

É um pigmento de origem sintética, constituído por óxidos de cobalto e fósforo. Demonstra características semi-transparentes.

Amarelo Cobalto

É um pigmento de origem sintética, constituído por nitritos de potássio e sais de cobalto. Demonstra características transparentes. (Barcelos, 2008)

4.3.1.4. Ferro

A existência e utilização de pigmentos ferrosos vêm desde o período pré-histórico.

São pigmentos de origem natural, possuidores de colorações denominadas “cores de terra” que variam entre o limite amarelo e vermelho.

Possuem como característica geral a presença de ferro sob a forma de óxidos. São pigmentos de grande estabilidade e excelente permanência.

Apesar de os pigmentos naturais serem de fácil obtenção, dá-se preferência aos sintéticos face à sua facilidade de reprodução.

Amarelo Ocre

Pigmento cuja primeira utilização data do período Pré-histórico.

É um óxido de ferro hidratado, que apresenta opacidade. Atendendo a que se trata de um pigmento de origem natural, a sua coloração pode variar dependendo da fonte. Os pigmentos de óxidos de ferro tanto naturais quanto sintéticos encontram um vasto campo de aplicação, em pinturas, plásticos, esmaltes cerâmicos (devido à alta estabilidade térmica), cerâmica, papéis, vidros e cosméticos.

Sena Natural e Queimada

São óxidos de ferro, que apresentam uma textura semi-transparente. São de igual forma pigmentos naturais, cuja cor varia em função do nível de calcificação.

Sombra Natural e Queimada

São óxidos de ferro e dióxido de manganês, que apresentam uma textura semi-transparente. São de igual forma pigmentos naturais, cuja cor varia em função da presença e quantidade de manganês.

Vermelho Indiano

É um óxido de ferro caracterizado pela presença de hematite, que apresenta opacidade. Atendendo a que se trata de um pigmento de origem natural, a sua coloração pode variar dependendo da fonte. (Barcelos, 2008)

4.3.1.5. Chumbo

Estes pigmentos designam-se de pigmentos de Chumbo, contudo encontram-se sempre associados a um segundo elemento. São caracterizados por possuírem uma coloração que pode variar entre o amarelo e o branco.

Apesar dos pigmentos naturais serem de fácil obtenção, dá-se preferência aos sintéticos, face a sua facilidade de reprodução, sendo produzidos desde o século XVII.

Amarelo Nápoles

É um pigmento de origem natural, de texturas semi-transparentes.

Branco de Prata

É um pigmento de origem sintética de textura opaca.

Na actualidade, praticamente não se fabrica mais o branco prata, por questões ambientais e de toxicidade, substituído pelo seu homólogo sintético – Branco de Titânio. (Barcelos, 2008)

4.3.1.6. Enxofre

O mais representativo dos pigmentos contendo enxofre é o azul ultramar. Foi sintetizado em França por volta de 1828 pelo químico Jean Baptiste Guimet, e um mês depois, pelo químico alemão Christian Gmelin, usando um processo diferente.

Em 1830, a sua produção alargou-se à escala comercial com um preço mais acessível.

É um pigmento de origem sintética, de coloração azul e de textura transparente.

Azul Ultramar

É um pigmento de origem sintética, de textura transparente. (Barcelos, 2008)

4.3.1.7. Manganês

O manganês, como se pode verificar no estudo dos pigmentos ferrosos, encontra-se presente em algumas cores de terra em reservas naturais.

Existem mais dois pigmentos contendo manganês. São pigmentos de origem sintética, possuidores de colorações que variam entre o limite azul e violeta. Actualmente, são pouco utilizados devido à sua toxicidade e ao facto de existirem substitutos.

O óxido de manganês é utilizado como pigmento em cerâmicas, vidros, telhas, entre outros.

Azul Manganês

Descoberto em 1907, foi indicado para fins industriais para o tingimento de betão e cerâmica.

É um pigmento de origem sintética, de textura transparente, constituído por manganato de bário e sulfato de bário.

Violeta Manganês

Descoberto em 1868, é caracterizado por possuir as mesmas propriedades do violeta cobalto, mas com um preço mais acessível. (Barcelos, 2008)

4.3.1.8. Zinco

Como já se viu anteriormente, o zinco está presente nos pigmentos de cádmio e cobalto. No entanto, o pigmento mais importante é o denominado branco de zinco.

Branco de Zinco

É um pigmento sintético, constituído por óxido de zinco, possui cor branca e textura semi-transparente. (Barcelos, 2008)

4.3.1.9. Titânio

Este elemento foi descoberto em 1796 pelo químico alemão Martin Klaproth. Esta descoberta permitiu a síntese de um excelente pigmento de coloração branca. Um exemplo, é o caso do amarelo de níquel – titânio que é um dos mais brilhantes pigmentos entre os inorgânicos.

Branco de Titânio

É um pigmento sintético, constituído por dióxido de titânio, possui cor branca e textura opaca. (Barcelos, 2008)

4.4. Corantes

Os primeiros corantes foram encontrados na natureza, em que componentes de origem vegetal ou animal eram utilizados para coloração.

Os corantes sintéticos tiveram o seu crescimento numa época um pouco mais tardia, mais concretamente aquando a descoberta da possibilidade de o átomo de carbono poder estabelecer ligações com outros átomos. Este grande passo no campo da química orgânica permitiu o desenvolvimento da síntese deste tipo de pigmentos. Para que se tenha uma pequena ideia desta complexidade, basta aprofundar o estudo do quimismo das moléculas orgânicas, e observar que, enquanto os pigmentos inorgânicos são constituídos quimicamente por poucos átomos, muitas das vezes apenas dois, os orgânicos possuem dezenas deles.

A característica fundamental deste tipo de pigmentos é o fornecimento de coloração ao sistema.

Existe uma quantidade grande de tipos de corantes. Visualmente, os corantes diferenciam-se dos inorgânicos principalmente por possuírem uma inúmera gama de tonalidades brilhantes. Todos os corantes ou são transparentes ou semitransparentes, contrariamente ao que acontece com os inorgânicos que, na sua maioria, são opacos.

Possuem um grande poder de coloração, mas um baixo poder de cobertura. Entende-se por poder de cobertura, a capacidade que determinado agente de coloração

possui para ocultar uma determinada coloração original. Apesar de possuir alto poder de coloração, a sua transparência ou semitransparência não vai permitir a ocultação total da cor original. Por este facto muitas das vezes no fabrico de agentes de coloração, são usados ambos os tipos de pigmentos de forma a juntar um alto poder de coloração com um alto poder de cobertura, criando cores vivas e luminosas com a vantagem de não serem desperdiçados recursos.

Os corantes apresentam baixa estabilidade quando submetidos à acção dos raios Ultra Violetas, sendo por isso a sua utilização recomendada principalmente para interiores. Apresentam, de igual forma, mau comportamento quando submetidos a elevadas temperaturas e à acção de agentes químicos, sendo, no caso das indústrias cerâmicas e do vidro, substituídos por pigmentos inorgânicos.

No entanto, são utilizados largamente em indústrias de tintas e vernizes, gráficas, indústrias de plásticos e polímeros, materiais de escrita, cosméticos, materiais de limpeza, têxteis e curtumes. (Smith, 2003), (Abiquim, 1996)

4.4.1. Exemplos de alguns Corantes

O universo dos corantes orgânicos apresenta um maior grau de complexidade, apresentando estruturas muito mais complexas, quando em comparação com os pigmentos inorgânicos, apresentando no entanto dimensões inferiores à partícula (pigmento).

Para o desenrolar deste trabalho, foram utilizados 3 tipos de corantes.

RM 001

É usado como corante básico no tingimento de papel, madeira e derivados de celulose, podendo também ser aplicado na determinação da direcção de fluxos de água. São usados extensivamente em aplicações biotecnológicas, tais como a microscopia de fluorescência.

Blue INX 002 e Red ISX 003

Anilinas têxteis fornecidas pela Dystar, das quais são desconhecidas qualquer tipo de informações estruturais ou composicionais.

4.5. Escolha de um Pigmento Inorgânico

4.5.1. Raio Iónico

Raio iónico é o nome atribuído ao raio de um catião ou anião. Este parâmetro influencia as propriedades físicas e químicas de um determinado composto iónico, ou seja, a estrutura tridimensional de um composto, e é largamente influenciada pelos tamanhos relativos dos seus catiões e aniões.

Quando um átomo neutro é convertido num ião, é de esperar uma variação no seu tamanho, ou seja, se este formar um anião, vai aumentar o seu tamanho, apesar da carga nuclear se manter constante, o aumento do número de electrões provoca um excesso de carga eléctrica negativa que leva ao seu afastamento entre si como forma de restabelecer o equilíbrio das forças eléctricas. Este fenómeno conduz a um aumento da nuvem electrónica. Por outro lado, se formar um catião, a remoção de um ou mais electrões reduz a repulsão entre os mesmos, havendo concentração da nuvem electrónica e consequente diminuição do raio iónico.

A figura 21 demonstra um exemplo da variação de tamanho do raio iónico de alguns elementos, aquando da sua passagem a catiões ou aniões.

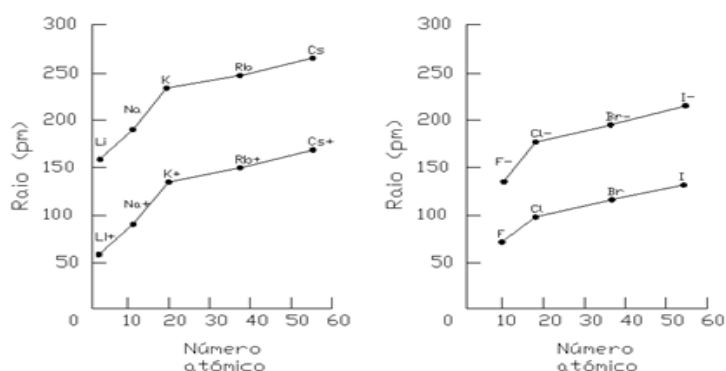


Figura 21 - Comparação entre os raios atómicos e os raios iónicos (retirada de (Chang, 2006))

Os raios dos cátions são sensivelmente menores que os raios dos átomos neutros correspondentes. O facto explica-se pela perda de electrões que diminuem a repulsão na nuvem electrónica, determinado dessa forma o seu encolhimento. Além disso, a perda de electrões, muitas vezes, significa a perda da última camada. Por outro lado, os aniões são sensivelmente maiores que os átomos neutros correspondentes. Isto é justificado não só pelo aumento de repulsão que se verifica na nuvem electrónica, como também com um aumento no efeito de blindagem, que a adição de electrões mesmo no último nível determina. (Chang, 2006)

De forma a facilitar o processo de coloração, vão ser usados pigmentos que quando tentada a sua dissolução possam libertar iões com menor raio iónico. Esses iões, vão ser responsáveis pelas ligações com os minerais das rochas e consequente coloração. Por exclusão de partes, tal como se pode observar na tabela que se segue, as escolhas recairiam sobre o Ferro (Fe^{3+}) e o Crómio (Cr^{3+}). O Ferro foi o eleito para o decorrer do trabalho, pois não só apresenta o menor raio iónico, como também é o mais fácil de obter.

Tabela 4 - Pigmentos e respectivos Raios Iónicos

Elemento	Raio Iónico (pm)	Cor
Cádmio	97	Amarelo, Laranja e Vermelho
Chumbo	84	Amarelo e Branco
Cobalto	72	Verde, Azul, Violeta e Amarelo
Crómio	64	Verde e Veridian
Enxofre	184	Azul Ultramar
Ferro III	60	Amarelo, Sombra e Vermelho
Manganês	80	Azul e Violeta Manganês
Titânio	68	Branco de Titânio
Zinco	74	Branco de Zinco

Elementos de raio iónico mais pequenos têm maior possibilidade de poderem ocupar interstícios da estrutura cristalina de alguns dos minerais presentes, por forma a proporcionarem uma impregnação mais profunda. Apesar de o titânio (Ti^{4+}) apresentar de igual forma um raio iónico baixo quando comparado com os restantes iões, não vai ser estudado, atendendo a que a sua cor branca poderia não apresentar resultados suficientemente eloquentes.

4.5.2. Tipos de ligações químicas

Às ligações estabelecidas pelos átomos entre si, com o intuito de formarem as moléculas que constituem a estrutura básica de uma substância ou composto, atribui-se a designação de ligações químicas.

Os átomos constituintes dos elementos químicos, ligam-se entre si, procurando adquirir estabilidade química, pelo que dessa forma proporcionam a formação de uma grande diversidade de substâncias químicas. As ligações químicas podem ocorrer através da perda, recepção ou partilha de electrões, originando dessa forma elementos:

- electropositivos, cujos átomos apresentam tendência para perderem um ou mais electrões
- electronegativos, cujos átomos apresentam tendência para receberem electrões
- elementos com reduzida tendência para perder ou receber electrões.

Dependendo do carácter electropositivo ou electronegativo dos átomos envolvidos, podem-se formar três tipos de ligações, a saber:

- ligações iónicas
- ligações metálicas
- ligações covalentes

4.5.2.1. Ligações Iónicas

As ligações iónicas são um tipo de ligação química que se baseia na atracção electrostática entre dois iões carregados com cargas opostas, num retículo cristalino (ao nível molecular, a atracção entre os iões origina aglomerados com formas geométricas bem definidas, denominadas retículos cristalinos). Esses iões resultam da transferência de electrões entre átomos de elementos distintos. Para que uma ligação química se intitule de carácter iónico, é necessário que os átomos de um dos elementos tenham tendência a ceder electrões e os átomos do outro elemento tenham tendência a receber electrões.

Nas ligações de carácter iónico, os metais tem uma grande tendência para perderem o/os electrão(ões), dando origem à formação de catiões. Este fenómeno advém da baixa energia de ionização dos metais, ou seja, da reduzida necessidade energética para que um electrão contido nestes seja removido. Os átomos com tendência a ceder electrões apresentam um, dois ou três electrões na camada da valência. São todos átomos de metais, com excepção dos átomos de H e He.

Por outro lado, os não-metais possuem uma grande tendência para captar electrões, formando dessa forma iões de carga negativa vulgarmente designados de aniões, que possuem elevada afinidade electrónica. Os átomos com tendência a receber electrões apresentam quatro, cinco, seis e sete electrões na camada da valência. São exemplo disso os átomos dos não-metais.

Os catiões e aniões formados vão, dessa forma, atrair-se mutuamente devido às forças electrostáticas, formando as ligações de carácter iónico. No retículo cristalino cada catião vai atrair simultaneamente vários aniões e vice-versa.

Quando os átomos de dois elementos têm ambos tendência para ceder ou receber electrões, torna-se impossível a realização de uma ligação de carácter iónico.

De acordo com os materiais a serem ensaiados, a ocorrência de algum tipo de ligações químicas, será proporcionada apenas em determinados constituintes e de carácter iónico.

4.5.3. Ligações químicas estabelecidas com o Quartzo

Como se sabe, o granito é constituído maioritariamente por quartzo e feldspato alcalino (K, Na).

A estrutura cristalina do quartzo, é formada por arranjo de tetraedros de SiO_4 , em que cada um dos átomos de oxigénio dos vértices dos tetraedros está partilhado com tetraedros adjacentes. Resulta daqui que a estequiometria do mineral é SiO_2 , não havendo necessidade de equilibrar electrostaticamente o mineral com iões doutros elementos. A estrutura é compacta e sem interstícios preenchidos por outros átomos. Deste modo,

qualquer infiltração dos iões responsáveis pela coloração na sua rede cristalina será muito difícil. Qualquer coloração com este mineral será meramente superficial.

4.5.4. Ligações químicas estabelecidas com os Feldspatos alcalinos

No caso dos feldspatos alcalinos e, apesar de haver também uma estrutura formada por um esqueleto tridimensional de tetraedros de SiO_4 com partilha completa dos oxigénios dos vértices por tetraedros adjacentes, a estrutura é mais aberta. Para além disso a presença de Al^{3+} no lugar do Si^{4+} em percentagens que podem chegar até 25%, leva a que a estrutura tenha de admitir lugares destinados a preenchimento catiónico – neste caso Na^+ e K^+ - para que haja equilíbrio de cargas. Estes dois factores fazem com que a estrutura dos feldspatos admita alguma variabilidade química, e que admita também a incorporação de elementos para os sítios catiónicos, especialmente quando o K e o Na são removidos por lixiviação supergénica, facto que é muito comum em ambientes crustais superficiais. Trata-se do conhecido fenómeno de alteração dos feldspatos que confere às rochas graníticas um tom amarelado, tal como acontece com um dos litótipos ensaiados. É precisamente com estes espaços livres que se poderá esperar ligações de carácter químico. Estas ligações, no caso de existirem, serão de carácter predominantemente iónico.

4.5.5. Ligações químicas estabelecidas com o Carbonato de Cálcio

O CaCO_3 cristaliza no sistema trigonal, segundo cristais de forma romboédrica, escalenoédrica ou prismática de clivagem perfeita. Esta estrutura apresenta interstícios vagos na sua rede cristalina, o que poderá proporcionar o aparecimento de ligações de carácter químico, ou seja, esses interstícios poderão ser ocupados pelos iões constituintes dos agentes de coloração. Estas ligações, no caso de existirem serão de igual forma de carácter essencialmente iónico.

4.6. Solvente

Um solvente é uma substância que permite a dispersão de outra substância no seu meio, estabelecendo por norma o estado físico da solução, ou seja, no caso exemplificativo da água e do cloreto de sódio, a água é o solvente porque dispersa o sal no seu meio, transformando o estado físico do mesmo.

Atendendo a que é necessário um meio de dispersão para o pigmento, a solução final de coloração não pode dispensar a existência e utilização de um solvente. Neste trabalho vão ser utilizados em ensaios separados a água, a acetona e o etanol de forma a poder-se apurar qual a melhor substância solvente para a solução a aplicar. Estes solventes apresentam propriedades e características distintas que se passam a citar:

- A água é um solvente inorgânico, de alta polaridade e propriedades de adesão e coesão, designada muitas vezes como "solvente universal", pois é usada para dissolver uma grande diversidade de compostos, tanto orgânicos como inorgânicos.
- A acetona com fórmula química $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, é um composto sintético, incolor e de odor de fácil distinção. Evapora facilmente, é inflamável e solúvel em água. A acetona é utilizada muitas vezes como solvente em esmaltes, tintas e vernizes.
- O etanol de fórmula química $(\text{CH}_3 \text{ CH}_2\text{OH})$, também designado álcool etílico é o mais comum dos álcoois. Os álcoois são compostos que têm grupos hidroxilo ligados a átomos de carbono. Podem ser vistos como derivados orgânicos da água em que um dos hidrogénios foi substituído por um grupo orgânico. É um composto sintético, incolor e de odor de fácil distinção. Evapora facilmente, é inflamável e solúvel em água.

A distinção e opção por um solvente ou outro será mais à frente discutido, atendendo a que parâmetros como o custo, tempo de secagem da rocha após coloração, eficiência de secagem e compatibilidade com a resina terão que ser posteriormente considerados.

4.7. Aglutinante – Resina

As resinas são secreções formadas por determinado tipo de plantas, secreções essas que sofrem fenômenos de endurecimento quando expostas às condições atmosféricas, podendo nalguns casos serem obtidas numa condição fossilizada ou semi-fossilizada, sob a forma de óleo - resinas quando apresentam flexibilidade e ainda sob a forma de bálsamos quando contêm ácidos. São constituídas por um sistema não cristalino, sendo na sua maioria insolúveis em água, mas solúveis em álcool, óleos essenciais e éter.

Uma resina apresenta-se, geralmente, sob a forma de uma massa transparente ou translúcida, possuidora de coloração fraca de tonalidade amarela ou avermelhada.

As resinas transparentes de maior dureza são usadas principalmente para o fabrico de vernizes e cimento, enquanto as mais macias (óleo - resinas) são, na maioria, usadas para finalidades terapêuticas.

As resinas sintéticas resultam de uma produção artificial. São resultado de processos de polimerização por adição ou por condensação, sendo amplamente utilizadas sob a forma de soluções ou dispersões, na produção de tintas e adesivos.

As resinas sintéticas podem ser divididas em:

- Acrílica
- Vinílica
- Poliéster
- Alquílica
- Melamina-Formaldeído
- Epóxi
- Poliuretana
- Nitrocelulose

Neste trabalho, foi ponderada a utilização de resinas do tipo termoplástico, ou seja, resinas cujo processo de configuração final ocorre exclusivamente pela secagem física, isto é, a evaporação do solvente.

O uso de resina neste processo pode ser discutível, atendendo a que nesta fase pré-laboratorial, levantam-se algumas dúvidas relativamente à absorção, fixação e resistência de um agente de coloração que dispense o uso da mesma, ou seja, uma solução constituída única e exclusivamente por água e pigmento corante. Se for comprovada a necessidade do uso da resina, muito provavelmente irá surgir um novo condicionamento com a escolha do solvente, desconhecendo-se até ao momento a relação desta com a água, podendo ser implicado aqui o uso necessário e obrigatório da acetona ou do etanol. Todas estas dúvidas, certamente, poderão ser de melhor forma compreendidas no próximo capítulo.

4.8. Ácidos e agentes promotores de oxidação

4.8.1. Caso particular do granito

Atendendo ao facto de, no granito em geral, e de uma forma particular no Amarelo Real existir o elemento ferro, não se poderia deixar passar ao lado a oportunidade de alterar a coloração deste material.

Recorrendo quer à promoção da oxidação do ferro nele contido com consequente formação de óxidos de ferro no material, manifestando dessa forma uma tonalidade mais amarelada, quer à remoção dos óxidos de ferro nele presentes recorrendo a meios ácidos, estudar-se-á no próximo capítulo de igual forma, tal possibilidade.

5. Procedimento Experimental

5.1. Procedimento comum

Neste capítulo dar-se-á início à descrição do processo experimental de ensaios de coloração.

Os materiais a serem utilizados, como atrás referido, são o Mármore Estremoz Branco, o Vidraço de Moleanos, o Granito Amarelo Real e o Granito Pedras Salgadas, dos quais foram ensaiadas amostras de 16 x 16 x 2 ou 5 x 5 x 2 consoante os ensaios.

Previamente ao início do processo de coloração, todas as amostras são submetidas a secagem, até massa constante, de modo a que a humidade previamente existente na rocha não interfira no grau de absorção das mesmas. Este processo ronda cerca de 12 horas a uma temperatura de 100° Célsius.

Relativamente aos corantes foram usados um, com características inorgânicas e outros três de características orgânicas. O pigmento inorgânico (C.I) utilizado é o Vermelho Oxido de Ferro (Ref. 407 – Tintas Titan) e os corantes RM 001, o Blue INX 002 e o Red ISX 003.

5.2. Protocolo

Materiais necessários para a execução do conjunto de ensaios:

- 1) Amostras:
 - a) 5 x 5 x 2 cm para procedimento à pressão ambiente,
 - b) 16 x 16 x 2 cm para procedimento sob pressão,
- 2) Placa de aquecimento (SBS – Placa calefactora – PC-1)
- 3) Gobelé com capacidade de 500 ml
- 4) Balão de vidro
- 5) Termómetro (inoLab)
- 6) Estufa
- 7) Medidor de pH (inoLab – pH level 1)

- 8) Dispositivo de impregnação sobre pressão (DP-001)
- 9) Cronómetro
- 10) Ar comprimido
- 11) Solvente
- 12) Pigmento
- 13) Corantes
- 14) Fixador do corante
- 15) Regulador do pH
- 16) Balança analítica (Kern DKD-Labor, com um erro de 0,01g)

5.3. Procedimento global

- 1) Seleccionar as amostras a ensaiar:
 - a) Amostra 5 x 5 x 2 para procedimento à pressão ambiente,
 - b) Amostra 16 x 16 x 2 para procedimento sob pressão;
- 2) Secar a amostra a uma temperatura máxima de 100°C até massa constante;
- 3) Pesar a massa de corante (m_c) necessária para obter a cor pretendida;
- 4) Calcular a massa de solução (M_s) necessária de acordo com o n.º de amostras a ensaiar:
 - a) Pressão ambiente – M_s deve ser calculada de forma a que as amostras fiquem completamente submersas;
 - b) Pressão superior – M_s deve ser calculada de forma a que as amostras fiquem completamente impregnadas;
- 5) Pesar a massa de solvente (m_s) de acordo com a seguinte expressão: $m_s = M_s - m_c$;
- 6) Preparação da solução de coloração:
 - a) Ensaio à temperatura ambiente – num gobelé, acrescentar ao solvente o corante, agitando vigorosamente até dissolução (solvente orgânico) ou mistura (solvente inorgânico) completa;
 - b) Ensaios com variação de temperatura – efectuar a operação descrita em 6-a) usando uma placa de aquecimento quando da mistura, a uma temperatura de 75°C;
- 7) Acerto do pH da solução:
 - a) Medir o pH da solução;

- b) Adicionar regulador de pH até obter o valor pré-definido;
 - c) Pesar a solução de coloração;
 - d) Recalcular a percentagem de corante, solvente e ácido na solução de coloração obtida;
- 8) Impregnação das amostras:
- a) Pressão ambiente:
 - i) Colocar as amostras num gobelé;
 - ii) Juntar a solução de coloração até cobrir completamente as amostras;
 - iii) Retirar e verificar a profundidade da impregnação obtida ao fim de cada ciclo de 24 horas até um máximo de 5 ciclos ou impregnação total;
 - b) Pressão superior:
 - i) Introduzir a solução de coloração;
 - ii) Colocar a amostra no dispositivo de impregnação sobre pressão;
 - iii) Ligar o dispositivo à rede de ar comprimido;
 - iv) Acertar a pressão ao valor pretendido iniciando a contagem do tempo de impregnação;
 - v) Desligar a pressão após verificação visual da impregnação da amostra, retirando-a do dispositivo;
- 9) Verificação da impregnação (apenas para amostras ensaiadas à pressão ambiente):
- a) Serrar a amostra a meio e verificar a homogeneidade da impregnação;
 - b) Homogeneidade da impregnação:
 - i) Se impregnação completa – anotar o tempo de impregnação e suspender os ensaios;
 - ii) Se impregnação incompleta – continuar o ensaio por mais 24 horas até um máximo de 5 períodos;
- 10) Verificação da fixação da cor – repetir este ponto com provetes sem aquecimento durante 24 horas:
- a) Mergulhar um provete em água à temperatura ambiente;
 - i) Se a cor se mantém estável validar o ensaio;
 - ii) Se o pigmento volta a dissolver, anular o ensaio.

5.4. Discussão dos ensaios

5.4.1. Pigmento Inorgânico

Tal como é passível de observação na tabela 5, todos os ensaios se realizaram de forma sequencial, seguindo um raciocínio lógico, com o intuito de se adquirir um procedimento exequível e viável de coloração de rochas ornamentais.

5.4.1.1. Escolha do solvente

Escolhido o pigmento com base no que foi exposto anteriormente sobre a importância de considerar os valores dos raios iónicos dos catiões presentes no pigmento, surgiu no decorrer deste trabalho a necessidade de se proceder à escolha do solvente a adoptar. Dessa forma, o procedimento experimental foi iniciado com ensaio 1 que, quando submetido às condições de teste apresentadas, verificou a inviabilidade da impregnação. Com efeito, apesar da saturação das rochas ser visível, foi de fácil constatação que a impregnação conseguida foi única e exclusivamente realizada pela água, ou seja, quando da passagem da solução pelos poros mais superficiais da rocha, esta funcionou como um filtro ao agente de coloração, separando este do agente solvente, permitindo apenas ao pigmento corante a deposição na superfície da amostra.

Apesar de verificável que a impregnação e circulação intercrystalina é feita só pela água, não se pode deixar de referir que, à superfície, houve um contacto do agente de coloração com a mineralogia da rocha, não havendo porém qualquer fixação de cor por incorporação nos minerais da rocha. Tal facto, pode ser comprovado com a figura que se segue, sendo o pigmento totalmente removido após passagem das amostras por água corrente.

Tabela 5 - Ensaios pigmento inorgânico

E n s a i o	Amostras	Dimensão da amostra	Agente de coloração - Alteração de coloração	Tipo solvente	Alteração da Temperatura		pH		Tempo Imersão	Pressão (kgf / cm2)			Obtenção de Coloração
					Tempo	Temperatura °C	ph inicial	ph final		P inicial	P final	Duração	
1	3 tipos	5x5x2	Oxido de Ferro	Água	-----	-----	-----	-----	24h	-----	-----	-----	Não
2	3 tipos	5x5x2	Oxido de Ferro	Acetona	-----	-----	-----	-----	24h	-----	-----	-----	Não
3	3 tipos	5x5x2	Oxido de Ferro	Etanol	-----	-----	-----	-----	24h	-----	-----	-----	Não
4	3 tipos	5x5x2	Oxido de Ferro	Água	24 horas	75 ° C	-----	-----	24h	-----	-----	-----	Insignificante
5	Granito	5x5x2	Oxido de Ferro	Água	20 minutos	-----	0,8	0,8	24h	-----	-----	-----	Insignificante
6	Granito	5x5x2	Oxido de Ferro	Água	3 horas	75 ° C	0,8	0,8	24h	-----	-----	-----	Insignificante
7	Granito	5x5x2	Oxido de Ferro	Água	24 horas	75 ° C	0,8	0,8	24h	-----	-----	-----	Insignificante
8	Granito	16x16x2	Oxido de Ferro	Água	20 minutos	-----	0,8	0,8	-----	-----	6	30 minutos	Insignificante
9	Mármore	16x16x2	Oxido de Ferro	Água	20 minutos	-----	-----	-----	-----	-----	6	24 horas	Insignificante
10	Moleanos	16x16x2	Oxido de Ferro	Água	20 minutos	-----	-----	-----	-----	-----	3	45 minutos	Insignificante
11	Granito	5x5x2	Ácido Clorídrico	-----	-----	-----	-----	-----	24h	-----	-----	-----	Sim
12	Granito	5x5x2	Ácido Sulfúrico	-----	-----	-----	-----	-----	24h	-----	-----	-----	Sim
13	Granito	5x5x2	Peróxido de Hidrogénio	-----	-----	-----	-----	-----	24h	-----	-----	-----	Não



Figura 22 - Amostras submetidas às condições de ensaio 1

Conclui-se que o agente de coloração não se dissolveu, nem possui uma granulometria suficientemente fina de forma a poder penetrar e colorir este tipo de rochas, ocupando apenas algumas porosidades existentes na superfície das amostras. Conclui-se ainda que, a água não funcionou como um agente solvente, mas sim como dispersante do pigmento em estudo. Tais conclusões permitem nesta fase abrir novos horizontes relativamente a procedimentos futuros. Fundamenta-se assim a necessidade de procurar um solvente ou métodos químicos capazes de solubilizar totalmente o pigmento em questão, tornando a sua utilização possível e viável.

Apesar de se poder constatar visualmente a incapacidade de coloração nas amostras, estas foram mesmo assim submetidas a secagem durante 24 horas de forma a excluir a possibilidade, apesar de muito remota, de partículas mais pequenas estarem contidas na água absorvida, podendo manifestar coloração após secagem. Tal não aconteceu, comprovando assim o que acima foi referido, ou seja, que a filtragem realizada pela superfície das amostras barrou a passagem às partículas do pigmento, inviabilizando dessa forma o processo de coloração.

De seguida, e de acordo com o parâmetro deixado em aberto relativo à dissolução do pigmento, torna-se imperativo testar outros solventes. Seguem-se os ensaios nº 2 e 3 nos quais são testados a acetona e o etanol.

Passadas 24 horas do início destes ensaios, verificou-se a impossibilidade de pigmentação das amostras com recurso a estes solventes, sendo retiradas precisamente as mesmas conclusões que para o ensaio 1 no que respeita à impregnação, como se pode provar com a figura 23.



Figura 23 – Amostras submetidas às condições de ensaio 2

Para além disso, é ainda verificável, conforme ilustram as figuras 24 e 25 que todo o pigmento se depositou, apresentando os respectivos solventes a cor original (transparente).



Figura 24 - Solução de coloração formada pelo solvente Acetona



Figura 25 - Solução de coloração formada pelo solvente Etanol

Face a este fenómeno de deposição do pigmento, originada pelas baixas densidade dos fluidos, é imediata a exclusão destes solventes para os restantes procedimentos,

apresentando-se a água mais vantajosa (líquido mais denso) no que concerne à percentagem de deposição. A água, apesar de não dissolver o pigmento, mantém-no em suspensão, depositando apenas uma pequena percentagem do mesmo, quando comparada com os outros solventes. Esta constatação torna imperativa a tentativa de dissolução do pigmento.

5.4.1.2. Dissolução do pigmento

De seguida, foram estudados possíveis factores que pudessem influenciar o processo da dissolução do pigmento. Testaram-se os parâmetros abaixo enumerados:

- temperatura;
- pH da solução;
- tempo de aquecimento;
- pressão.

Influência da variação da temperatura

O ensaio número 4 recorre a um aumento da temperatura em que é realizada a dissolução durante 24h. Com o aquecimento da solução procurou-se forçar a dissolução do pigmento na tentativa de, na forma de solução, aumentar a sua capacidade de penetração na rocha. Durante o aquecimento em disco, assim como em estufa, foi sempre visível uma homogeneidade constante da mistura, ou seja, não houve deposição do pigmento (fig. 26).



Figura 26 - Solução de coloração submetida à temperatura de 75° C

Decorridas 24 horas, e em simultâneo com o decréscimo da temperatura, torna-se visível uma deposição gradual do pigmento, apontando mais uma vez para a dispersão em detrimento da dissolução do mesmo.

Relativamente aos resultados de coloração conseguidos, observou-se uma melhoria. No entanto, o processo apenas tornou possível uma ligeira impregnação superficial (fig. 27). Na figura 28 está representado um granito em corte, onde se pode confirmar a afirmação em epígrafe.



Figura 27 - Amostras submetidas às condições de ensaio 4



Figura 28 - Amostra de granito em corte

É igualmente visível que as amostras se encontram saturadas, mas que o seu agente saturante é constituído fundamentalmente por água, sendo a coloração apenas superficial, comprovando mais uma vez que a superfície das amostras barrou a passagem às partículas do pigmento da solução, inviabilizando dessa forma, o processo de coloração em profundidade.

Apesar de verificável que a impregnação e circulação intercrystalina é feita só pela água, não se pode deixar de referir que, à superfície, houve um contacto do corante com a mineralogia da rocha, sendo verificada uma pequena fixação de corante na mineralogia superficial da amostra, como pode ser comprovado com a análise da figura 28.

Influência da variação da temperatura e pH

No ensaio numero 5, procurou-se analisar o efeito da variação da temperatura e do pH em simultâneo. Nesse sentido, este ensaio introduz uma variação no pH da solução, juntamente com um aquecimento durante 20 minutos aquando da preparação da mesma. Face à incompatibilidade do pH ácido com o carbonato de cálcio, neste ensaio apenas será usado o granito.

Durante o ensaio, enquanto decorreu o processo de transferência da solução para o recipiente em vidro, constatou-se a inexistência de partículas de óxido de ferro por dissolver, contrariamente ao verificado anteriormente, comprovando dessa forma uma aparente dissolução completa do corante no solvente.

Procedeu-se à adição da amostra à solução, e decorrido algum tempo, à medida que se consumava o arrefecimento do meio (arrefecimento mais abrupto, que pode ter sido originado pelas diferenças de temperatura entre a solução e a amostra, condicionando dessa forma uma precipitação mais repentina), começou a tornar-se visível, gradualmente, uma auréola de deposição do óxido de ferro sobre a superfície da amostra, como é possível observar na fig. 29.

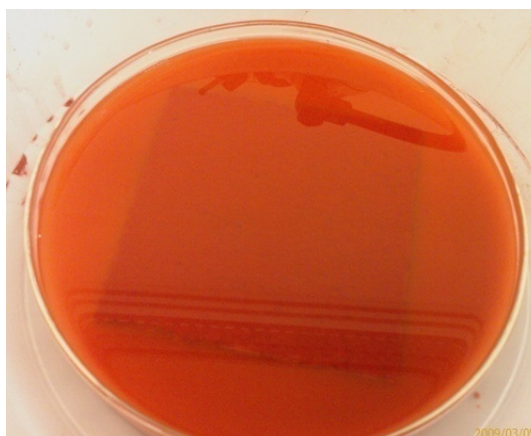


Figura 29 - Aparecimento da auréola de óxido de ferro

Volvidas 24 horas do início deste ensaio, foi possível verificar a impossibilidade de pigmentação da amostra recorrendo a este procedimento, sendo apenas visível uma pequena impregnação superficial (semelhante ao granito da figura 27).

É visível a saturação da rocha, no entanto é fácil constatar que o seu agente saturante é constituído única e exclusivamente por água, ou seja, a rocha voltou a funcionar como filtro, retendo as partículas corantes na sua superfície e evitando a coloração do seu interior. Conclui-se desta forma que o pigmento não se manteve em solução nem possui uma granulometria suficientemente fina de forma a poder penetrar e colorir este tipo de rochas. Apesar de se poder intuir a fraca probabilidade de coloração da amostra, esta foi, no entanto, submetida a secagem durante 24 horas, excluindo dessa forma a coloração interna da amostra.

Quimicamente, os resultados são semelhantes aos do procedimento anterior, permanecendo dessa forma todas as conclusões anteriormente observadas.

No ensaio número 6 tentou-se reunir as características de dissolução dos ensaios 4 e 5. Face ao pH ácido, mais uma vez foi usado só o granito. No entanto, e contrariamente ao que se passou no ensaio anterior, adicionou-se a amostra de granito amarelo após preparação da solução, ficando esta sujeita a aquecimento durante 3 horas a uma temperatura de 75°C.

O aquecimento da solução parte do princípio da necessidade de solubilizar de uma forma mais eficaz o pigmento. Durante o aquecimento em disco, foi sempre visível a constante solubilidade apresentada pela solução no decorrer de todo o processo, ou seja o pigmento manteve-se sempre solúvel (fig.30).



Figura 30 - Solução de coloração em aquecimento

Passadas 3 horas, e em simultâneo com o decréscimo da temperatura, torna-se visível uma deposição gradual do pigmento, apontando mais uma vez para a dispersão e não dissolução do mesmo.

Apesar de uma melhoria significativa, quando comparado com ensaios anteriores, o processo apenas continuou a possibilitar uma impregnação superficial, como se pode observar na figura 31. Esta melhoria resultou sobretudo do aumento do tempo de aquecimento da solução e da amostra.



Figura 31 - Amostra de granito submetida às condições do ensaio 6

Quimicamente, e apesar de verificável que a impregnação e circulação intercrystalina é feita só pela água, não se pode deixar de referir que, à superfície, houve um contacto do corante com a mineralogia da rocha, sendo que se verificou uma pequena fixação de corante pela mineralogia superficial da rocha, como pode ser comprovado na figura 31. Os resultados deste ensaio, quando comparados com os do ensaio anterior (ensaio nº 5), permitem verificar uma maior intensidade da cor, o que deverá corresponder a um maior número de interstícios ocupados com o agente de coloração. Atendendo a que o factor variável e determinante de um processo para o outro foi o tempo de aquecimento, vai-se ensaiar o seu aumento.

Influência do tempo de aquecimento

O ensaio número 7, acrescenta ao número 6 uma permanência em estufa durante 24 horas a 75°C, após o aquecimento do conjunto solução/amostra em disco durante as 3 horas.

Apesar do aumento do tempo de aquecimento ter sido a variável estudada com este ensaio, verificou-se que, à medida que a temperatura descia, era visível uma deposição gradual do pigmento, apontando mais uma vez para a dispersão e não dissolução do mesmo.

Relativamente à amostra propriamente dita e, tal como sucedido no ensaio anterior, o processo apenas tornou possível uma impregnação superficial, apresentando a dita amostra uma coloração igual à do ensaio nº 6.

É também constatável que o granito amarelo se encontra saturado, mas que o seu agente saturante é constituído única e exclusivamente por água, ou seja, aquando a passagem da solução pelos poros mais superficiais, estes voltaram a funcionar como uma espécie de filtro, evitando a sua coloração. Conclui-se que o pigmento não possui uma granulometria suficientemente fina de forma a poder penetrar e colorir este tipo de rochas, não manifestando a amostra qualquer tipo de coloração interna, mesmo quando submetida a secagem posterior durante 24 horas.

Influência da variação da pressão, temperatura e pH

Como forma de excluir a inviabilidade ou deficiência do processo de coloração por pressão hidráulica insuficiente para que o agente de coloração penetre em profundidade, assim como afastar a hipótese de formação de uma bolsa de ar no interior do material que impedisse a penetração do agente de coloração, realizaram-se os ensaios nº 8, 9 e 10.

Tentando não perder capacidade de dissolução do pigmento, o aumento do parâmetro pressão é acompanhado pela alteração da temperatura aquando da preparação da solução, e por uma ligeira acidificação do meio (1 ml - de forma a minimizar o ataque do ácido ao carbonato de cálcio)

A pressão é exercida numa das superfícies do material com recurso a um mecanismo desenvolvido e desenhado especificamente para o efeito. O mecanismo permite operar com pressões de $8 \text{ kgf} / \text{cm}^2$, e é constituído por uma campânula em alumínio, manómetro, válvula de corte e grampos de fixação de forma a prender a pedra ao mecanismo, como a figura 32 ilustra.

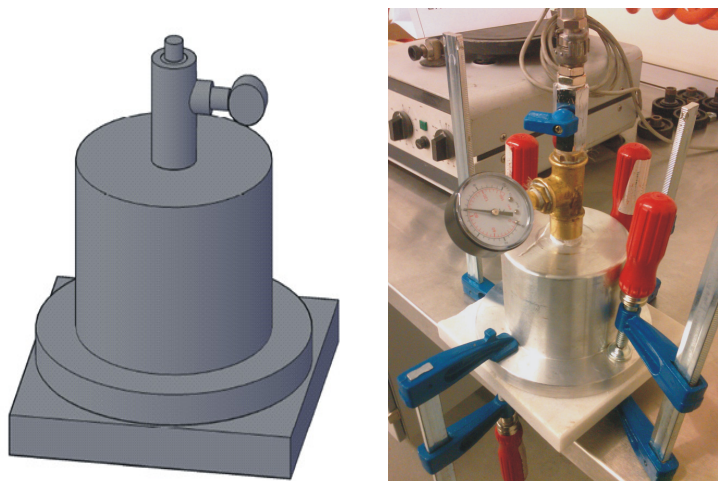


Figura 32 - Equipamento de pressão (DP - 001)

Para o granito amarelo e calcário moleanos, utilizou-se uma pressão de $6 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ e para o mármore $7 \text{ kgf} / \text{cm}^2$. A duração do ensaio, variando entre 30 minutos e 24 horas, é função da constatação, por parte do observador, da saturação da amostra em estudo. O aquecimento da solução a ensaiar baseia-se nos resultados observados em ensaios anteriores.

Concluída a fase de aquecimento, fez-se introduzir a solução no equipamento, sendo submetidas as amostras à pressão conforme foi atrás referido.

Relativamente ao granito amarelo e ao calcário moleanos, o seu total atravessamento pela água foi observado volvidos 30 minutos do início do processo sob a forma de condensação na parte inferior da amostra. O mármore Estremoz, findas 24 horas apresentava sinais de saturação, não sendo, no entanto, observado o seu atravessamento completo.

O fenómeno de filtragem voltou, no entanto, a verificar-se não havendo pigmentação no interior da amostra.

Apesar de se poder visualizar a incapacidade de coloração nas amostras, estas foram mesmo assim submetidas a secagem durante 24, excluindo dessa forma a possibilidade de partículas mais pequenas estarem contidas no solvente absorvido, podendo manifestar coloração após secagem.

No final dos ensaios 8, 9 e 10, foi considerado finalizado todo o percurso experimental para este pigmento. Foram testadas todas as possibilidades consideradas minimamente praticáveis, constatando-se a inviabilidade da solubilização ou redução do calibre do pigmento. A razão da não continuação com esta linha de ensaios assenta, essencialmente, no facto de também os outros procedimentos anteriores terem mostrado que tanto os ensaios a temperatura elevada, como absorção natural, não permitiram a passagem do pigmento para o interior da rocha. Concluiu-se, deste modo, que a elevação da temperatura e o pH ácido, apenas permitiram um aumento do tempo de dispersão do pigmento no meio. Em todos os ensaios a rocha funcionou como um filtro para a solução de coloração.

Quimicamente, as dimensões do pigmento e impossibilidade de dissolução apenas resultaram numa leve e superficial impregnação intersticial das amostras.

5.5. Alteração do granito com recurso a ataques químicos

Atendendo à particularidade da tonalidade do granito amarelo se dever à oxidação dos minerais de ferro, tornou-se fundamental o estudo da alteração de coloração, com base neste parâmetro. Desta forma, os ensaios número 11, 12 e 13 procuram explorar essa possibilidade.

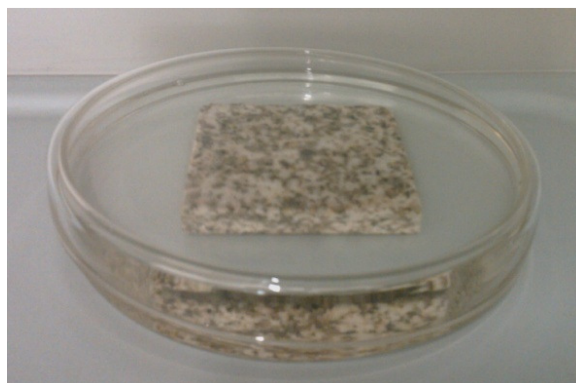


Figura 33 - Amostra em solução

Relativamente ao uso de ácidos (ensaio 11 e 12), aquando do início deste teste, esperava-se obter uma remoção do óxido de ferro responsável pela coloração amarela característica deste granito. Para tal, escolheu-se o ácido clorídrico, não tendo sido ponderado até este ponto o uso de qualquer outro tipo de ácido.

Passadas as 24h em solução obteve-se um resultado surpreendente, pois o HCl não só removeu todo o óxido de ferro presente, tornando o granito amarelo em cinza, como ainda lhe conferiu uma tonalidade esverdeada (figura 34), fenómeno este resultante da deposição do cloro constituinte deste ácido nos poros da rocha e simultânea libertação do hidrogénio.



Figura 34 - Amostra antes e depois de submetida à solução de HCl

Dessa forma, tornou-se interessante a repetição do procedimento experimental, usando o ácido sulfúrico concentrado para remoção do óxido de ferro presente, sem que

outra coloração fosse conferida à rocha. Tal como esperado, todo o óxido de ferro foi removido, apresentando a amostra, passadas 24 horas, uma coloração acinzentada.



Figura 35 - Amostra antes e depois de submetida à solução de H_2SO_4

Na tabela 6, é apresentada uma síntese de todo o processo:

Tabela 6 - Quadro resumo dos ensaios 11 e 12

Rocha	Ácido	Tempo Imersão (h)	Tempo Secagem (h)	Resultados
G. Amarelo Real	Clorídrico	24	24	Tonalidade Esverdeada
G. Amarelo Real	Sulfúrico	24	24	Tonalidade Acinzentada

Este processo, apesar de básico e simples, pode ser considerado uma mudança de coloração, com aplicação essencial na uniformização da cor deste tipo de material, atendendo à dificuldade na obtenção de lotes uniformes, face à variação da presença e intensidade dos óxidos de ferro de lote para lote.

O ensaio 13 teve como principal objectivo o uso de peróxido de hidrogénio como tentativa da promoção da oxidação do ferro presente neste tipo de rocha. Pretende-se, portanto, um amarelecimento da amostra do granito em estudo.

Findas 24 horas da submersão e respectiva secagem, foi visível apenas um ligeiro amarelecimento da rocha, não apresentando contudo resultados significativos como processo de alteração de coloração.

No entanto, este ensaio deixa em aberto futuros estudos nesta área, atendendo a que meios promotores de uma maior oxidação, poderão dar resultados mais significativos na obtenção e/ou uniformização de cor em diferentes materiais.

5.6. Corante

5.6.1. Escolha de corante solúvel em solvente testado

A tabela 7 demonstra a forma sequencial do procedimento executado para este tipo de corantes, em processos distintos de coloração de rochas ornamentais.

5.6.2. Ensaaios que utilizam o corante RM 001

Para este tipo de corante, o trabalho iniciou-se com os ensaios 14, 15 e 16. Nestes ensaios, o tratamento das amostras em condições de absorção, permitiu verificar a inviabilidade da impregnação, sendo visível apenas coloração superficial das amostras.

Verificou-se que o agente corante, apesar de possuir granulometria suficientemente fina de forma a poder penetrar e colorar este tipo de rochas, se mantém apenas à superfície, o que aponta para a possibilidade de existência de algum tipo de fenómeno que impossibilite a impregnação interna.

Após finalizado o processo de secagem, o pigmento é totalmente removido pela passagem das amostras por água corrente.

5.6.2.1. Impregnação total da rocha

Face a uma pequena evolução relativamente ao parâmetro impregnação, quando comparado com o pigmento inorgânico, nesta fase torna-se imperativo obter a impregnação total da rocha.

Tabela 7 - Ensaios corante

E n s a i o	Amostras	Dimensão da amostra	Agente de coloração - Alteração de coloração	Tipo solvente	Aglutinante		Pressão (kgf / cm2)			Obtenção de Coloração	Fixação de coloração
					Tipo de aglutinante	Quantidade	P inicial	P final	Duração		
14	Granito	5x5x2	RM 001	Água	-----	-----	-----	-----	24 horas	Superficial	Não
15	Mármore	5x5x2	RM 001	Água	-----	-----	-----	-----	24 horas	Superficial	Não
16	Moleanos	5x5x2	RM 001	Água	-----	-----	-----	-----	24 horas	Superficial	Não
17	Granito	16x16x2	RM 001	Água	-----	-----	-----	6	24 horas	Total	Não
18	Mármore	16x16x2	RM 001	Água	-----	-----	-----	6	24 horas	Total	Não
19	Moleanos	16x16x2	RM 001	Água	-----	-----	-----	3	24 horas	Total	Não
20	Granito	16x16x2	RM 001	Água	PDM 771	15%	-----	6	24 horas	Total	Não
21	Mármore	16x16x2	RM 001	Água	PDM 771	15%	-----	5	24 horas	Total	Não
22	Moleanos	16x16x2	RM 001	Água	PDM 771	15%	-----	3	24 horas	Total	Não
23	Granito	16x16x2	RM 001	Água	PDM 771	50%	-----	4	24 horas	Total	Não
24	Mármore	16x16x2	RM 001	Água	PDM 771	50%	-----	3	24 horas	Total	Não
25	Moleanos	16x16x2	RM 001	Água	PDM 771	50%	-----	3	24 horas	Total	Não
26			RM 001	Hidro - oleo rep.	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
27	Granito	16x16x2	Blue INX 002	Água	-----	-----	-----	6	24 horas	Total	Não
28	Mármore	16x16x2	Blue INX 002	Água	-----	-----	-----	6	24 horas	Total	Parcial
29	Moleanos	16x16x2	Blue INX 002	Água	-----	-----	-----	3	24 horas	Total	Parcial
30	Granito	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	40%		6	24 horas	Não	-----
31	Mármore	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	40%		6	24 horas	Não	-----
32	Moleanos	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	40%		3	24 horas	Total	-----
33	Granito	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	40%		4	24 horas	Total	Sim
34	Mármore	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	40%		3	24 horas	Total	Sim
35	Mármore	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	20%		3	24 horas	Total	Sim
36	Moleanos	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	20%		3	24 horas	Não	-----
37	Moleanos	16x16x2	Blue INX 002	Água	PDM 771	5%		3	24 horas	Não	-----
38	Granito	16x16x2	Red ISX 003	Água	PDM 771	20%		4	24 horas	Total	Sim
39	Mármore	16x16x2	Red ISX 003	Água	PDM 771	20%		3	24 horas	Total	Sim
40	Moleanos	16x16x2	Red ISX 003	Água	PDM 771	20%		3	24 horas	Total	Sim
41	P. Salgadas	16x16x2	Red ISX 003	Água	PDM 771	5%		4	24 horas	Total	Sim

Com esse intuito e recorrendo novamente ao dispositivo de pressão, realizaram-se os ensaios 17, 18 e 19. Para as amostras de Mármore e Granito foi utilizada uma pressão de $6 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ e para o Moleanos $3 \text{ kgf} / \text{cm}^2$, durante 24 horas. Finalizado este processo torna-se fácil visualizar e concluir a existência de uma coloração total em todas as superfícies amostrais (fig. 36).



Figura 36 - Resultados ensaios nº 17, 18 e 19

No entanto, passado o tempo de secagem esta coloração entra num processo de evasão aquando da introdução das amostras em meios aquosos, o que a longo prazo resulta na total perda de coloração.

5.6.2.2. Fixação da coloração

Este factor volta a abrir um novo campo no procedimento experimental que vai englobar a escolha de um agente aglutinante à base de uma resina acrílica, como forma de tentativa de fixação de coloração.

Os ensaios 20, 21, 22 são o espelho desse procedimento experimental, em que é usado 15% de aglutinante. No entanto, face à impossibilidade de fixação da coloração verificada é aumentada a quantidade de aglutinante para 50% (ensaios 23, 24 e 25). É de referir que, nesta fase do trabalho, se tornou imperativo um abaixamento da pressão de impregnação, atendendo a que pressões acima das indicadas fazem depositar a camada de aglutinante, formando um filtro à passagem de corante.

Terminado este conjunto de processos e, face à persistência da impossibilidade de fixação de coloração (visualmente as amostras são idênticas às da figura nº 35), o processo conduziu à escolha de um novo corante orgânico de características diferentes, atendendo ao facto de o aglutinante ser um produto correntemente utilizado em tintas de exterior, sendo, dessa forma, excluída a hipótese de ser este último o inviabilizador do processo.

Foi ainda tentada a dissolução do corante num hidro-oleo repelente com o intuito de substituir o aglutinante (ensaio 26). Face à imiscibilidade dos produtos foi dado por encerrado o processo.

5.6.3. Ensaaios que utilizam o corante Blue INX 002

5.6.3.1. Impregnação total da rocha – novo corante

Com recurso ao mesmo mecanismo de pressão, e à semelhança de resultados anteriores, foi utilizado este novo corante para tentar obter a coloração completa das amostras. Para esse efeito realizaram-se os ensaios nº 27, 28 e 29, cada um deles correspondendo a um tipo de material. Para as amostras de Mármore e Granito foi utilizada uma pressão de 6 kgf / cm² e para o Moleanos 3 kgf / cm², durante 24 horas. Finalizado este processo torna-se fácil visualizar e concluir a existência de uma coloração total em todas as superfícies amostrais. No entanto, passado o tempo de secagem, esta coloração entra num processo de evasão aquando da introdução das amostras em meios aquosos. Contudo, é de referir que, contrariamente ao ocorrido com o RM 001, a perda de coloração é menos abrupta e de carácter parcial. No caso particular do granito houve remoção completa do agente corante.

5.6.3.2. Fixação da coloração

Mais uma vez, se torna imperativo o recurso a um agente fixante de coloração. Os ensaios nº 30, 31 e 32 reúnem dessa forma todas as condições de ensaio anteriores combinadas com o acréscimo de um agente aglutinante à solução numa proporção de 40%.

Com recurso a estas condições de ensaio, apenas o Moleanos apresentou um resultado minimamente aceitável embora de coloração parcial, contrariamente às outras duas amostras em que a pressão inviabilizou o processo. A pressão excessiva resultou na formação de uma película de aglutinante sobre as amostras que impediu a passagem do agente de coloração.

Tendo em vista a optimização do processo, procedeu-se ao abaixamento da pressão.

Os ensaios nº 33 e 34, consistiram precisamente na redução da pressão utilizada, adoptando, no entanto, os mesmos valores para os restantes parâmetros utilizados nos ensaios anteriores. Os resultados obtidos revelaram uma penetração e fixação total do agente de coloração nas amostras ensaiadas. É de referir a importância de se colocar solução de coloração suficiente na campânula de alumínio, pois uma quantidade insuficiente aliada a uma exposição de pressão prolongada poderá fazer o ar circular pelos interstícios intercrystalinos, removendo parcialmente a solução corante.

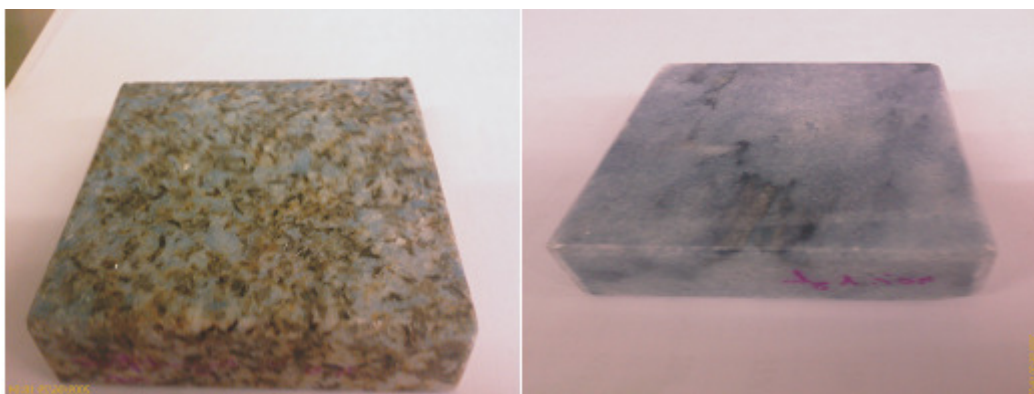


Figura 37 - Amostras resultantes dos ensaios 33 e 34

Relativamente aos resultados propriamente ditos, e como se pode comprovar com a análise da figura 37, o mármore é a litologia que apresenta coloração mais homogênea, total, e completamente fixa. O granito apresenta-se colorado apenas nos feldspatos, sendo visível uma coloração em alguns deles. A coloração obtida é permanente, mesmo quando submetida à passagem de água.

5.6.3.3. Optimização do processo de fixação da coloração

Concluído o processo de fixação de coloração, realizou-se o ensaio nº 35 com o intuito de se tentar reduzir a quantidade de aglutinante usado, sem afectar no entanto o material, diminuindo dessa forma os custos do processo. Utilizaram-se os mesmos valores para os parâmetros de ensaio anteriores com a única diferença de se ter reduzido para 20% a quantidade de aglutinante usado. Todo o material foi colorado, oferecendo as mesmas características do anterior (ver figura 38), sendo por isso concluído o processo.

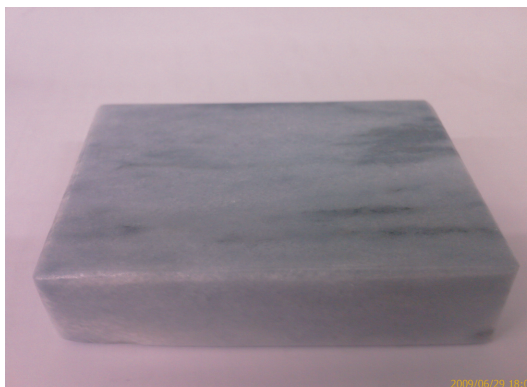


Figura 38 - Amostra de mármore sujeita ao processo de coloração

Nesta fase não se irá usar o granito, atendendo a que a coloração obtida poderá sofrer problemas de fixação com um abaixamento da quantidade de aglutinante.

No caso particular do moleanos, a diminuição da quantidade de aglutinante surge face à incapacidade de uma coloração total e homogénea da amostra. Nesse sentido foram realizados os ensaios nº 36 e 37, sendo no primeiro utilizado 20% de aglutinante e no segundo 5%. Tanto num como noutro não foi possível a obtenção de uma coloração uniforme, apresentando ambos um aspecto visual semelhante (ver figura 39).

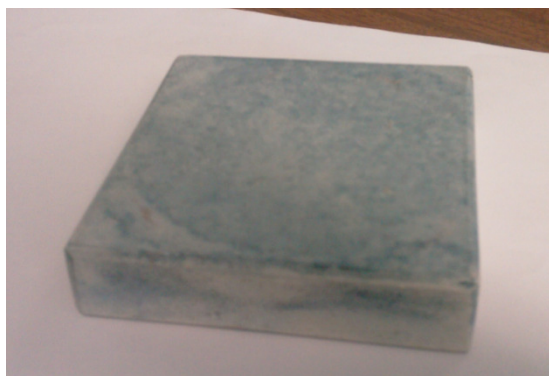


Figura 39 - Amostra de moleanos possuidora de coloração incompleta

5.6.4. Ensaios que utilizam o corante Red ISX 003

5.6.4.1. Aplicação do processo anterior – novo corante

Como término do processo experimental seleccionou-se um novo corante, procedendo á aplicação dos procedimentos criados, e progressivamente aperfeiçoados ao longo de toda a sucessão de ensaios. Para o efeito realizaram-se os ensaios nº 38, 39, 40 e 41, este último introduzindo um tipo de granito são. Aplicando as condições indicadas na tabela de ensaios, foram conseguidos resultados satisfatórios de coloração e fixação de cor na maioria dos materiais, concluindo-se os ensaios para teste do processo de coloração de amostras de rochas, e consequente aprovação de procedimentos a usar em futuras aplicações (ver figura 40).



Figura 40 - Amostras submetidas à nova solução de coloração

A todo este procedimento, e com a finalidade de proteger as superfícies rochosas, pode ainda ser dado um hidro – óleo repelente.

6. Conclusões

6.1. Pigmento

A escolha de um pigmento de características inorgânicas no início do trabalho experimental assentou basicamente nos parâmetros de resistência passíveis de serem apresentados no produto final, ou seja, uma maior estabilidade térmica e química, assim como a sua capacidade de coloração.

Foi escolhido um pigmento assente no critério do menor raio iónico, pensando na possibilidade da sua dissolução. No entanto, este caminho viu a sua aplicação inviabilizada uma vez que não se conseguiu manter uma dissolução, ainda que parcial, o tempo suficiente para que se processasse a impregnação. Apesar de a água ter sido o elemento que apresentou as melhores características para solvente, o processo de dissolução do pigmento falhou ao longo de todo o procedimento experimental. O conjunto pigmento + água nunca chegou a apresentar uma dissolução completa e permanente, apesar das várias tentativas e alterações dos parâmetros de teste. No entanto, é de referir que o parâmetro temperatura melhorou as condições de suspensão das partículas e a aderência destas à superfície das rochas. Quimicamente, e apesar de verificável que a impregnação e circulação intercrystalina é feita só pela água, houve um contacto do agente de coloração com a mineralogia superficial da rocha originando uma pequena fixação nos interstícios mineralógicos mais superficiais.

No entanto, tendo presente o objectivo fundamental deste trabalho em relação a este tipo de pigmento, os resultados foram negativos, atendendo a que o processo de coloração em profundidade é falhado devido à inviabilização da penetração do pigmento.

Conclusão 1 – Não se mostrou praticável a coloração de rochas a partir de pigmentos. Devido à relação das partículas envolvidas com a dimensão dos interstícios das rochas não se consegue mais do que uma coloração superficial.

6.2. Alteração da coloração do granito com recurso a ataques químicos

Conhecendo de antemão a composição do granito (Amarelo Real) e, não podendo ignorar a abundância em óxidos de ferro presentes, foram testadas algumas hipóteses de alteração de coloração.

6.2.1. Ataque com ácidos

Com a utilização de ácidos esperava-se uma remoção do óxido de ferro tornando as amostras cinzentas. Esta hipótese foi comprovada, actuando tanto à superfície como em profundidade. No caso particular do HCl as expectativas foram excedidas pois o cloro depositou, o que conferiu uma tonalidade esverdeada à rocha. Torna-se no entanto importante referir que, face à facilidade de dissolução do cloro em água, existe a possibilidade deste elemento ser retirado com passar do tempo, quando submetido às condições ambientais.

Apesar deste processo não apresentar qualquer tipo de relevância, atendendo ao grande número de granitos cinzentos existentes, poderá apresentar algum interesse na uniformização de lotes.

Conclusão 2 – É possível a remoção dos óxidos de ferro das rochas graníticas com o recurso a uma solução ácida. Este processo pode mostrar-se interessante na uniformização da coloração de alguns lotes.

6.2.2. Com o ataque de peróxido de hidrogénio

Relativamente aos ensaios com peróxido de hidrogénio, não houve resultados significativos. Este agente revelou insuficiência no desempenho do papel de promotor de oxidação.

Conclusão 3 – O peróxido de hidrogénio não se mostrou eficaz na promoção da oxidação em rochas graníticas. As amostras sujeitas a ensaio não mostraram diferenças visíveis.

6.3. Corante

A escolha de um corante, no caso com características orgânicas, para a continuação do trabalho experimental assentou basicamente no facto de passarmos das dimensões de "partícula" (do pigmento) para as dimensões da moléculas (do corante) e, dessa forma, vermos facilitado o processo de penetração da cor na amostra.

RM 001

O primeiro corante a ser utilizado foi o RM 001.

Absorção natural

Foi provada a ineficácia do método de absorção natural, pois apesar de se ter comprovado a total coloração superficial, o interior da amostra manteve-se inalterado, independentemente da quantidade do líquido corante usado, da profundidade da imersão das amostras, do posicionamento das mesmas para a coloração, ou até mesmo do tempo de duração do ensaio de coloração. Tal fenómeno encontra explicação no facto de, através deste método, o líquido, ao atravessar as partes superior e inferior das amostras propiciar o aparecimento de uma bolha de ar no interior das mesmas, impedindo a passagem do corante. A envolvimento das amostras totalmente por líquido inviabiliza o processo de saída do ar do seu interior, inviabilizando por sua vez o processo.

Conclusão 4 – O processo de absorção natural por emersão total não garante uma impregnação em profundidade. O ar contido no interior da rocha dificulta a penetração do corante.

O problema descrito acima foi posteriormente resolvido com um equipamento de pressão que faz o corante atravessar a rocha de forma forçada. Note-se que a pressão é aplicada apenas numa superfície da amostra, circulando o ar em sentido unidireccional.

Apesar de o RM 001 ter demonstrado o melhor resultado no que se refere a penetração, homogeneidade e capacidade de coloração intensa, sendo capaz de colorar totalmente qualquer tipo de material, chegando a todos os interstícios intercrystalinos, apresenta grandes falhas no que diz respeito à fixação da cor, mesmo em situações de aplicação com agente aglutinante. O corante vai “abandonando” progressivamente a rocha à medida que esta entra em contacto com a água.

Conclusão 5 – A principal conclusão a retirar da utilização do RM 001 é que é possível obter uma coloração intensa e homogénea em qualquer tipo de rocha.

Blue INX 002

A ausência de fixação, fez seleccionar um novo corante. Nesse sentido, foi utilizado o Blue INX 002. Este corante de características diferentes do anterior, obteve resultados inferiores no moleanos, e apenas permitiu a coloração dos feldspatos no granito. No entanto, quando aliado ao aglutinante permitiu uma coloração permanente, mesmo quando submetido aos testes de descoloração.

A solução de coloração em conjunto com o aglutinante exigiu alguns ajustes nas seguintes variáveis do processo:

Pressão

Conclusão 6 – Pressão insuficiente não permite a penetração do corante na superfície da rocha, atendendo à viscosidade do fluido.

Conclusão 7 – Pressão excessiva faz o aglutinante depositar, formando um filtro à passagem do corante.

Quantidade de fluído na campânula

Conclusão 8 – Uma quantidade de solução de coloração pequena na campânula, associada a um tempo excessivo de permanência do material, poderá resultar na remoção do agente de coloração de uma das superfícies da rocha, resultante da passagem do ar.

Quantidade de aglutinante

Conclusão 9 – A quantidade de aglutinante pode e deve ser ajustada consoante o tipo de rocha, permitindo dessa forma uma optimização e redução de custos.

Apesar de pequenos pormenores, estes ensaios foram positivos atendendo a que os objectivos centrais – a coloração das amostras e fixação do corante – foram conseguidos.

Foram ainda realizados novos ensaios para um corante com características semelhantes, sendo comprovados todos os resultados atrás descritos.

6.4. Síntese – Conclusões gerais

O mármore foi a rocha que melhores resultados obteve relativamente ao processo de coloração, mostrando dessa forma que alguns materiais poderão ser mais propícios aos processos de coloração que outros. Apesar de tanto o mármore como o moleanos serem ambos constituídos por CaCO_3 , apresentam resultados muito distintos de coloração. Coloca-se a hipótese de o parâmetro petrográfico influenciador do processo poder ser a granulometria do material, que é mais fina no moleanos.

O facto de terem sido usados corantes têxteis, poderá condicionar o processo, atendendo a que muito possivelmente estes não serão os mais indicados para o fim em que foram utilizados. De qualquer forma os resultados foram encorajadores.

6.5. Perspectivas de desenvolvimento

O presente trabalho não pretende responder a todas as questões existentes em relação à pigmentação de rochas ornamentais, principalmente na vertente da durabilidade e resistência dos corantes.

São várias as áreas por explorar neste tema, até que seja uma realidade consolidada.

Enumeram-se de seguida, algumas das áreas que a curto prazo seria interessante desenvolver:

- o estudo de corantes de características semelhantes ao RM 001 que, ao serem devidamente fixados e testados, poderão dar um maior ênfase aos resultados, especialmente no campo da homogeneidade da coloração;
- a natureza das ligações químicas possíveis de estabelecer com os minerais constituintes das rochas;
- a análise da resistência dos corantes a utilizar, à luz, temperatura e agentes químicos.

7. Bibliografia

Abiquim Abiquim [Online] // Abiquim - Associação Brasileira da Indústria Química. - Abiquim, 1996. - 22 de Dezembro de 2008. - <http://www.abiquim.org.br>

Assimagra Assimagra [Online] // ASSIMAGRA - Associação Portuguesa dos Industriais de Mármore, Granitos e Ramos Afins. - Assimagra, 2007. - 13 de Dezembro de 2008. - <http://www.assimagra.pt/>

Barcelos João [Online]. - 2008. - 28 de Dezembro de 2008. - http://www.joaobarcelos.com.br/pig_inorg.pdf.

Bondioli F., Manfredini T. e Oliveira A. P. Novaes de Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial // Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. - Modena : [s.n.], 1998.

Capulli Giuseppe Processo de coloração artificial de mármore, granitos e rochas em geral [Patente] : PI8501553-9. - 3 de Abril de 1985.

Cevalor Os mármore do Alentejo [Jornal]. - Borba : [s.n.], 1996. - Ed. Especial do CEVALOR.

Chang Raymond Química Geral [Livro]. - [s.l.] : Mc Graw-Hill, 2006.

Chirsp Peter Descubra a Grécia Antiga [Livro]. - 2003.

Deccaché Neto Pedro Carmo Métodos de Coloração Intercristalina em Mármore, Granitos, Calcários e rochas em geral, e produtos resultantes desses métodos [Patente]. - 2008.

Deer W. A., Howie R. a. e Zussman J. Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução [Livro]. - Lisboa : Fundação Caloust Gulbenkian, 2000.

<http://histoblogsu.blogspot.com> HISTOBLOG - História Geral: Muralha da China [Online] // HISTOBLOG - História Geral. - 2008. - 12 de Novembro de 2008. - <http://histoblogsu.blogspot.com/2009/02/grande-muralha-de-china.html>.

http://www.stupa.org.nz Mahabodhi Temple: Templo de Mahabodhi [Online] // Mahabodhi Temple. - 2008. - 12 de Novembro de 2008. - <http://www.stupa.org.nz/stupa/mahabodhi/mahabodhi.htm>.

Janson H. W. Historia da Arte [Livro]. - 1984.

Kramer S. N. Os Sumérios [Livro]. - 1977.

Lewis P. A. e Wiley and Sons J. Pigment Handbook [Livro]. - 1998.

Lustre Francisco de Moraes Pedra Natural Clarificada e Processo de Obtenção [Patente] : PI0304389-4. - BR / PR, 10 de Junho de 2003.

Martinez Francisco Herraiz, Martinez Miguel Herraiz e Martinez Juan José Herraiz Método e formulação para coloração de rochas naturais e/ou artificiais e colorações resultantes [Patente] : EP 1347019 A1. - Espanha / Valência, 7 de Dezembro de 2001.

Moura A. Casal [et al.] Mármore e calcários ornamentais de Portugal [Livro]. - 2007.

Moura A. Casal A Pedra Natural em Portugal e as suas características gerais - Nota Breve [Relatório]. - 2006.

Moura A. Casal Granitos e Rochas Ornamentais Similares [Livro]. - 2000.

Moura Casal Rochas Ornamentais [Livro]. - Porto : FEUP, 2005.

Pelaes Eduardo Humberto Mendivil Processo químico orgânico de coloração e protecção de Rochas Calcárias, Carbonáticas, e Vulcânicas [Patente] : PI0215960-0 PI0304328-2. - BR / RJ, 3 de Fevereiro de 2004.

Rabaca José Manuel Marques Fernandes, Coelho João Miguel Pinto e Simões Fernando Antonio dos Santos Método para colorir peças de rocha por raio laser [Patente] : PI9408421-1. - PT, 25 de Outubro de 1994.

Saplei Saplei [Online] // Saplei. - Saplei, 2008. - 12 de Dezembro de 2008. - http://www.saplei.eesc.usp.br/alunos_2007/Sven/Arquitetos Insight/Rem Koolhaas...OMA/Arquitetos Insight.html.

Scribd Civilizações Pre Colombianas [Online] // Scribd. - 2008. - 20 de Abril de 2008. - www.scribd.com/doc/6250602/Civilizacoes-Pre-Colombianas.

Smith Ray The Artist's Handbook [Livro]. - [s.l.] : DK Publishing, 2003.

www.lmc.ep.usp.br Pirâmide de Quéops [Online] // Laboratório de Mecânica Computacional. - Laboratório de Mecânica Computacional, 2008. - 15 de Novembro de 2008. - <http://www.lmc.ep.usp.br/people/hlinde/estruturas/queops.htm>.

www.royalonline.com.br Royal - Marmores e Granitos [Online] // Royal - Marmores e Granitos. - www.royalonline.com.br, 2003. - 17 de Dezembro de 2008. - http://www.royalonline.com.br/pt/cor_intercristalina.htm.