

REMOÇÃO DE MANCHAS FERRUGINOSAS EM ROCHAS ORNAMENTAIS

FERRUGINOUS STAIN REMOVAL IN ORNAMENTAL STONES

Maria Eduarda Mariani Barros

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 6º período, UFRJ.
Período PIBITI / CETEM: fevereiro a julho de 2020.
mariaeduardaufrij@gmail.com

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

Lucas Andrade Silva

Coorientador, Eng. Químico
Lucas_chem@hotmail.com

RESUMO

O surgimento de manchas durante a lavra e o beneficiamento de rochas ornamentais reflete em perdas de comercialização/exportação incalculáveis para o setor. Em alguns quartzitos provenientes da Bahia, há a presença de manchas oriundas da oxidação do ferro. A partir desse problema, estudaram-se métodos de limpeza da rocha utilizando-se ácido acético, málico e cítrico a 25°C e 70°C, com controle de padrões colorimétricos durante os experimentos. Além disso, a interação desses ácidos com a rocha manchada foi analisada por meio de modelagem molecular. Esses resultados foram comparados com o trabalho anterior, que verificou a ação do ácido oxálico com as rochas, com o objetivo de descobrir o melhor ácido para retirada das manchas. De acordo com o trabalho anterior, ácido oxálico foi capaz de remover a mancha após 24h de ação do ácido a 70°C, pois o valor de luminosidade da rocha manchada que era 50° passou à 80°, indicando o clareamento da rocha e remoção da mancha. Com o ácido a 25°C houve alteração da luminosidade de 50° para 70° após 350h de ensaio. O ácido acético e o ácido málico obtiveram valores mais baixos de luminosidade. O ácido acético apresentou um aumento de luminosidade 61 para 67 durante 24 horas de exposição à aquecimento de 70°, e um aumento para 64 quando exposto à temperatura ambiente (durante 408 horas). Já o ácido málico teve um aumento de luminosidade de 52 para 67 com aquecimento de 70 graus após 32 horas, e uma elevação para 61 à temperatura ambiente (durante 801 horas). O ácido cítrico não foi testado ainda, devido a pandemia de COVID-19, em que foram suspensas as atividades laboratoriais. Diante disso, pode-se observar que ácido oxálico apresentou melhores resultados para remoção das manchas.

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

ABSTRACT

The appearance of stains during mining and the processing of ornamental rocks reflects incalculable marketing / export losses for the sector. In some quartzites from Bahia, there are stains from iron oxidation. From this problem, methods of cleaning the rock were studied using acetic, malic and citric acid at 25°C and 70°C, with control of colorimetric patterns during the experiments. In addition, the interaction of these acids with the stained rock was analyzed using molecular modeling. These results were compared with the previous work, which verified the action of oxalic acid with the rocks, in order to discover the best acid to remove the stains. According to the previous work, oxalic acid was able to remove the stain after 24 hours of action of the acid at 70°C, because the luminosity value of the stained rock that was 50° became 80°, indicating the whitening of the rock and removal of the stain. With the acid at 25°C, the

luminosity changed from 50° to 70° after 350h of test. Acetic acid and malic acid obtained lower luminosity values. Acetic acid showed an increase in brightness from 61 to 67 during 24 hours of exposure to heating of 70°, and an increase to 64 when exposed to room temperature (during 408 hours). Malic acid, on the other hand, had an increase in luminosity from 52 to 67 with heating of 70 degrees after 32 hours, and an increase to 61 at room temperature (during 801 hours). Citric acid has not been tested yet, due to the COVID-19 pandemic, in which laboratory activities were suspended. Therefore, it can be seen that oxalic acid showed better results for removing stains.

Keywords: quartzite, oxalic acid, dimension stones stains.

1. INTRODUÇÃO

As rochas ornamentais são definidas como materiais pétreos naturais utilizados em revestimentos internos e externos, elementos de composição arquitetônica, estrutura, decoração, mobiliário e arte funerária. O principal elemento que se destaca no setor comercial é o aspecto estético (VIDAL *et al.*, 2013).

As exportações de rochas ornamentais registraram faturamento superior a US\$ 10 milhões em 2017 e o Espírito Santo respondeu por 82% do total do faturamento e 76% do total do volume físico. O Brasil é o 4º maior exportador mundial de rochas, ficando atrás da China, Itália, Turquia e Índia. (CHIODI FILHO e CHIODI, 2013).

As modificações físicas das rochas atribuídas às técnicas empregadas na extração e de beneficiamento podem levar ao aumento do fissuramento e da porosidade, que irão contribuir para a acentuação de diversos problemas com as rochas, como trincas, fissuras, perdas de massa e manchamentos (FRASCÁ, 2003).

A geração de manchas nas rochas é um problema extremamente grave, pois põe em risco a sua comercialização, visto que o padrão estético é condição *sine qua non*. Atualmente, o setor vem enfrentando problemas sérios de manchamentos em diversas rochas já prontas e acabadas, acarretando diversos prejuízos no que tange à exportação. Dessa forma, realizar estudos para determinação das causas dos manchamentos e métodos de remoção é suma importância para os produtores de rochas ornamentais.

2. OBJETIVOS

Em face do que foi exposto, os objetivos deste trabalho foram verificar do que se tratavam manchas ocorridas em quartzitos ornamentais e possíveis métodos de remoção.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem

Os quartzitos que apresentavam manchas são provenientes de uma empresa do Estado da Bahia.

3.2. Processo de remoção da mancha

Na tentativa de remoção das manchas do quartzito, fragmentos contendo manchas foram submetidos em soluções de ácido acético e ácido málico a 70% à temperatura ambiente e também à 70°C. O controle de remoção da mancha foi realizado por meio de acompanhamento de alterações cromáticas utilizando um medidor de cor e brilho da marca BYK, modelo *spectro-guide sphere gloss* onde foram medidos os parâmetros de cor e luminosidade (L), antes e após o processo de limpeza. Por conta da COVID-19, os testes com ácido cítrico foram adiados.

3.3. Modelagem molecular

Utilizou-se a ferramenta de modelagem molecular com o objetivo de se verificar o comportamento do ácido acético e málico frente ao ferro e à sílica. O programa utilizado foi o MOPAC 2016.

3.4. Características químicas dos ácidos

Na Tabela 1 estão apresentadas as características químicas dos ácidos orgânicos que se pretende utilizar na retirada das manchas encontradas nas rochas. Tais resultados são importantes para compreensão dos resultados após a limpeza, principalmente no que tange a constante de dissociação desses ácidos.

Tabela 1: Características dos ácidos.

Ácido	Massa molar (g/mol)	Ka1	Ka2	Ka3	pKa1	pKa2	pKa3	Nº de H ionizáveis	nº de OH não-ácido
Ácido acético	60	1,8E-05			4,7			1	0
Ácido oxálico	90	5,6E-02	5,4E-05		1,2	4,2		2	0
Ácido málico	134	3,5E-04	8,0E-06		3,4	5,0		2	1
Ácido cítrico	192	7,5E-04	1,7E-05	4,0E-07	3,1	4,7	6,3	3	1

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudos de Remoção da Mancha

Inicialmente, a região manchada apresentava valores de L inferiores à 50°, indicando o tom escuro da rocha. À medida que a rocha entra em contato com o ácido oxálico, verifica-se que os valores de L aumentam gradativamente com o tempo, indicando o clareamento da rocha e a retirada da mancha. Em apenas 2 h de ensaio, com o ácido a 70°C, a luminosidade aumenta para 55° e chega a 80° após quase 24h de ensaio, indicando a retirada total da mancha. Já quando se utiliza o ácido à 25°C só se verificam alterações na luminosidade após 24h de ensaio, onde L se altera de 50 para 55°, mas efetivamente a mancha ainda se encontra presente. Nessa temperatura, observa-se a remoção da mancha após 350h de ação do ácido. Na Figura 6 pode-se verificar a rocha, antes e após, a ação do ácido.

4.2. Modelagem Molecular

A modelagem molecular não apresentou dados compatíveis com os resultados experimentais, devido as diferentes concentrações de cada ácido (utilizando a mesma concentração em massa de cada um) e o desconhecimento da especiação dos complexos formados em cada solução. Por isso, as análises cinéticas e de solubilidade de cada ácido foram priorizadas para justificar a comparação do processo de remoção da mancha entre eles.

Nos dados experimentais, a ordem de melhor para pior ácido para remover as manchas foi: oxálico > acético > málico. Esse resultado pode ser evidenciado pelas análises individuais de cada ácido, como principalmente os valores de Ka1 e de concentração nominal de hidrogênio (mol/L). Este último sendo obtido pela multiplicação da molaridade com o número de hidrogênios ionizáveis. Os valores de Ka1 e dessa concentração de hidrogênio são maiores para o ácido oxálico, indicando ser o melhor ácido para remoção das manchas com ferro das rochas, e esses valores independem da concentração de cada solução. O que faz sentido já que esse ácido tem cadeia pequena (massa molar: 90g/mol) e é diprótico, tornando assim sua acidez mais elevada, o que é importantíssimo para remoção da mancha.

O ácido acético, apesar de ter uma massa molar menor que o ácido oxálico (60g/mol), apresenta valores de concentração nominal de hidrogênio mais baixas que ácido oxálico para qualquer uma das três concentrações, o que faz sentido porque é um ácido monoprotico e sua constante de ionização apresenta valor baixo, indicando seu baixo poder de ionização e sua baixa concentração no meio. Porém apresenta concentração nominal de hidrogênio melhor que o ácido málico, apesar deste possuir valores mais altos de K_{a1} e ter mais hidrogênios ionizáveis, pois sua molaridade é a menor dentre os ácidos devido a sua alta massa molar.

Em relação ao número de OH não ácido, o ácido acético e o ácido oxálico não têm nenhum, já ambos ácido cítrico e ácido málico têm apenas um. Esse número, quanto maior, tem efeito positivo na remoção da mancha. Pois apesar do hidrogênio desse grupo não ser removido, a hidroxila pode complexar o metal. Nesse caso, ácido cítrico e málico têm vantagem sobre ácido oxálico e acético.

Os outros valores de K_a não interferem tanto assim na remoção da mancha como o valor de K_{a1} , pois apresentam valores baixíssimos em comparação com esse primeiro.

Menores valores de pH indicam maiores ionizações dos ácidos, o que pode ser evidenciado no caso do ácido oxálico, que possui o menor valor de pH em cada uma das três concentrações, indicando assim ser o mais eficiente. Quanto mais desprotonada uma solução de ácido estiver, maior será a possibilidade de formação de complexos com o metal de interesse. Ter um número alto de hidrogênio ionizáveis também colabora para essa formação facilitada de complexos.

O número de mol de H de cada ácido por grama do mesmo também é um fator a ser levado em consideração. Esses valores indicam o quanto um ácido pode ser eficiente na liberação de hidrogênios, mesmo em pequenas quantidades. Ou seja, valores altos indicam ácidos mais eficientes. E a ordem de eficiência foi: málico < acético < oxálico, compatível com os dados experimentais.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que as rochas que apresentavam manchas com valores de luminosidade (L) iniciais inferiores a 50, alteraram-se para 70, após ação do ácido oxálico, caracterizando assim retirada da mancha, sendo submetidas ao aquecimento da solução de ácido durante 24 horas, enquanto as rochas submetidas a temperatura ambiente apresentaram remoção da mancha com 350 h de ação do ácido, esse ácido ainda teve resultado melhores que o ácido acético e málico. O ácido acético apresentou um aumento de luminosidade 61 para 67 durante 24 horas de exposição à aquecimento de 70°, e um aumento para 64 quando exposto à temperatura ambiente (durante 408 horas). Já o ácido málico teve um aumento de luminosidade de 52 para 67 com aquecimento de 70 graus após 32 horas, e uma elevação para 61 à temperatura ambiente (durante 801 horas). Além de terem um aumento menor na luminosidade, ela foi mais lenta do que a do ácido oxálico. A explicação para isso é oriunda das características químicas de cada ácido, sendo priorizada aquela referente ao valor de K_{a1} , em que o ácido oxálico apresenta o maior valor, sendo encontrado assim mais desprotonado, e mais suscetível a formação de complexos com o ferro.

Os ensaios de modelagem molecular e laboratoriais estão parados devido ao COVID-19.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, à técnica Michelle Santos, ao grupo de modelagem molecular do CETEM, ao professor Peter Seidl e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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