

ESTUDO DE CASO, PADRONIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA COLORAÇÃO ARTIFICIAL EM PRETO PARA ÁGATAS DO RIO GRANDE DO SUL

C. ERICKSSON*, I. A. S. BRUM
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
cristianeericksson@gmail.com*

Submetido 02/10/2017 – Aceito 31/10/2017

DOI: 10.15628/holos.2017.6389

RESUMO

A ágata do sul do Brasil, apresenta colorações pouco interessantes ou salientes, sendo predominante os tons acinzentados. Tais qualidades, foram fatores determinantes para o início do processo de tingimento de ágata do Rio Grande do Sul, no século XVIII. Atualmente, o segmento mineral, apresenta carências relacionadas a tecnologias e processos de produção, além de infraestruturas inadequadas, resultando em prejuízo para as comunidades produtoras. Nesse cenário, a pesquisa se estrutura para avaliar técnicas operacionais viáveis para o setor, objetivando a melhoria do valor agregado às gemas beneficiadas e qualidade da cor. Para o desenvolvimento do

tratamento em preto, o sistema foi replicado, padronizado e otimizado no Laboratório LAPROM da UFRGS e Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. A amostragem foi classificada em quatro padrões e analisada em espectrofotômetro. Ao término, se tem a comparação dos resultados do tingimento otimizado e o convencional, com as curvas de distribuição espectral medidas antes e após o tratamento termoquímico da ágata. Com o sistema otimizado, foi possível reduzir custos operacionais, tempo de energia envolvida no sistema, manter a qualidade da cor e relacionar com a proporção de reagentes usados.

PALAVRAS-CHAVE: gemas, beneficiamento, tingimento preto, ágata.

CASE STUDY, STANDARDIZATION AND OPTIMIZATION OF ARTIFICIAL COLOR IN BLACK FOR AGATE OF RIO GRANDE DO SUL

ABSTRACT

The agate of the south of Brazil, presents not much interesting or salient colorations, being predominant the grayish tones. These qualities were determining factors for the beginning of the agate dyeing process in Rio Grande do Sul, in the 18th century. Currently, the mineral segment presents deficiencies related to technologies and production processes, as well as inadequate infrastructures, resulting in loss to the producing communities. In this scenario, the research is structured to evaluate viable operational techniques for the sector, aiming to improve the value added to the gems benefited and color quality. For the development

of the black treatment, the system was replicated, standardized and optimized in the LAPROM Laboratory of the UFRGS and Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. The sampling was classified in four standards and spectrophotometer analyzed. In conclusion, is compared the optimized and conventional dyeing results, with the spectral distribution curves measured before and after the thermochemical treatment of the agate. With the optimized system, it was possible to reduce operating costs, energy time involved in the system, maintain color quality and relate to the proportion of reagents used.

KEYWORDS: gems, processing, black dyeing, agate.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, diante a tecnologia disponível, existe uma deficiência em relação aos processos e sistemas de tingimento aplicados às ágatas, os quais já eram escassos e precários em tempos remotos. Provavelmente, isso está associado à técnicas e formulações pouco divulgadas, envolvendo a competitividade internacional, como já descrito no século passado, em que quase toda a literatura existente, se baseava no trabalho original do Dr. Dreher. Ademais, considerando a complexidade das gemas, a simples leitura de publicações técnicas não seriam para se obter coloração adequada, sendo fundamental uma boa e longa prática nesta atividade para conseguir resultados satisfatórios. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEMOLOGIA, 1957, p. 1).

Nesta concepção, e levando em consideração que a ágata é uma variedade da calcedônia, Frondel, 1962; Hurlbut Jr & Switzer, 1980; Heeman, 2005, (*apud* Michelin *et al.*, 2008) entendem que ocorrem bandeamentos onde as bandas são dispostas em formatos concêntricos ou paralelos na parte interna dos geodos, com micro poros de diâmetros que podem atingir a marca de 0,1 μm , além de, também, conterem água. Então, segundo alguns autores, a ágata por ser uma gema classificada como porosa, e sua coloração natural poderia ser alterada com adição de pigmentos.

Diante o exposto, o desenvolvimento da pesquisa tornou-se relevante, tendo em vista o estudo de novas tecnologias e atualização de técnicas de tingimentos para o setor mineral, pois o cenário atual difere em pouco das técnicas desenvolvidas em séculos passados. No APL de Pedras, Gemas e Joias de Soledade/RS, foram pesquisadas as variáveis de tingimentos empregados atualmente, buscando replicação em laboratório e determinação da formulação química dos processos, além da otimização dos métodos de tingimento, para a coloração artificial em preto nas ágatas. Ademais, objetivou-se a redução de custos operacionais, medições dos comprimentos de onda para a cor preta e comparação entre os métodos de tingimento.

Para tanto, foi considerado estudos realizados para o tratamento industrial de ágatas (Tubino, 1998), tratamento químico com o desenvolvimento de novas tecnologias, Ericksson *et al.*, 2015) e a composição natural dos minerais, visando comprovar a influência da solução tingidora na eficiência do tingimento aplicado às diferentes categorias de ágatas estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na região denominada Distrito Mineiro do Salto do Jacuí, localizado na região central do Estado, estão os principais depósitos de ágatas, os quais são explorados via atividade de garimpo às margens dos rios Ivaí e Jacuí, salienta Juchem (2014), sendo que Salto do Jacuí é o maior produtor do Estado. Desta forma, são consideradas as jazidas de ágata mais importantes do mundo, em função da quantidade e a qualidade das gemas produzidas nas lavras locais.

A origem de geodos de ágata, segundo Hartmann & Baggio (2015), ocorreu na alteração de fluidos minerais de rocha basáltica, que se transformaram em argilo minerais. Assim, o cobre retido dentro dos minerais foi liberado, sofrendo deposição nas cavidades da zona amigdaloidal e na superfície de disjunções colunares. Sendo que, a identificação clara de indicadores geológicos intensificou-se na última década, com estudos direcionados aos eventos hidrotermais.

A ágata pode ocorrer agregada em rochas sedimentares, assim como vulcânicas do tipo extrusivo, descrevem Flörke *et al.* (1982) e, segundo Schumann (1985), é classificada como uma calcedônia com bandas, podendo apresentar mesclas de opala. Nesta concepção, podem aparecer cores distintas para as bandas, assim como, o surgimento de tonalidades bastante uniformes entre elas. E nesta abordagem, Juchem (1999) complementa que a calcedônia maciça e a variedade bandada ágata, surgem em camadas finas na região mais extrema dos geodos, representando a primeira fase de cristalização silicosa.

Em relação as ágatas do sul do Brasil, Ericksson & Brum (2017) denotam que apresentam colorações pouco interessantes ou salientes, sendo predominante os tons acinzentados, dotadas de formatos regulares em sua generalidade, porém, não necessariamente, vistosas. Desta forma, tais qualidades, foram fatores determinantes para o início do processo de tingimento aplicado às ágatas do Rio Grande do Sul, desde o século XVIII. Assim, a Figura 01 a seguir, detalha algumas características mineralógicas da ágata do RS.

Formas cristalinas, hábitos e agregados	Agregados micro a criptocristalino de quartzo. Agregados maciços, bandados concêntricos e/ou paralelos e complexos; agregados colomorfos.
Cor, pleocroísmo e fluorescência	Cor em várias tonalidades de cinza, cinza azulado, castanho, vermelho, branco e preto; mais raro azul e verde. Pleocroísmo não observado. As bandas de cores mais claras podem ser fracamente reativas (UVC) a reativas (UVL), emitindo luz em diferentes tons de verde, amarelo e violeta.
Transparência e brilho	Translúcida a semitransparente; opaca. Brilho resinoso a vítreo; fosca
Dureza (Mohs) e densidade	Dureza (D) = 6,5 a 7,0; Densidade (d) = 2,63 g/cm ³ (+0,02;-0,04)
Características ópticas	Polariscópio: anisótropa Refratômetro: No(ω)=1,536 a 1,540; Ne(ϵ)=1,540 a 1,544 Birrefringência=0,00 a 0,008 Caráter e sinal óptico: U (+)
Inclusões	Minúsculos cristais de quartzo e óxidos de Fe e Mn (por vezes dendríticos), podem acompanhar o bandamento.

Figura 01: Principais características mineralógicas da ágata do Rio Grande do Sul. Fonte: Juchem (2014).

Não obstante, cada geodo pode ser definido como uma unidade única dentro do contexto natural de sua formação, com características óticas e físicas peculiares. Ademais Juchem (1999), salienta que os geodos apresentam dimensões centimétricas, onde a ágata pode estar presente como sendo o único material de preenchimento.

Considerando que cada geodo apresenta características únicas, existe uma diversidade extensa quando a ágata é classificada por tipologias de designação, chegando a marca de 700 denominações diferentes para este mineral, conforme Brum *et al.* (1998). Destarte, seguindo esta linha de classificação, os autores catalogaram os geodos de ágata conforme um padrão

macroscópico de preenchimento estrutural, porém, deve-se ressaltar que tais padrões podem apresentar variações extremas devido a características e composição mineral do material.

Existem ocorrências mais comuns desses padrões, como o caso do complexo, bandado e homogêneo. De uma forma geral, na ótica dos autores, o padrão homogêneo é caracterizado pela ausência de bandas evidentes, porém ao analisar em microscopia petrográfica, pode ser confirmado o bandamento do mineral. Este padrão é denominado como “ágata umbu” e se caracteriza pela larga procura no setor mineral, sendo utilizado como matéria-prima no tingimento, o que nos remete a uma atenção especial em suas características microscópicas de bandamento em oscilações. Pois, embora não produzam bandamento de cor, os autores salientam que estas bandas apresentam diferenças estruturais, além da variação da granulação de microcristais de quartzo, na disposição das fibras de quartzo microcristalino ou associações com variações na porosidade. Na região Sul, este padrão também é chamado de “ágata de massa”, sendo mais disseminado e popularizado no meio mineral esta especificação.

O segundo padrão de ágata, sendo este o mais comum em ocorrência, apresenta bandamento macroscópico com bandas dispostas de forma concêntrica no interior dos geodos, assim como plano-paralelas, fato este ratificado pela descrição de Michelin *et al.* (2013). Entretanto as formas concêntricas possuem maior representatividade como padrão de deposição. O mesmo também foi exposto por Tubino (1998), quando relata que os minerais associados de maior ocorrência no interior dos geodos, além da ágata, são a calcedônia, cristal de rocha (quartzo), calcita, apofilita, opala, zeolitas, podendo estarem depositadas em sequências paralelas ou concêntricamente. Nesta abordagem, este padrão também apresenta aceitabilidade considerável para o tingimento artificial a partir de tratamento térmico e/ou termoquímico, conforme verificado nos resultados apresentados por Ericksson *et al.* (2012 e 2013).

A presença de quartzo nos diferentes padrões de preenchimento deve ser considerada, pois apresenta influência significativa no tratamento das gemas, tendo em vista as características mineralógicas deste material que dificultam a alteração de cor artificialmente. A ágata, grupo do quartzo, possui características notórias, sendo que as principais se encontram descritas na Tabela 01. A quantidade de quartzo presente na ágata, quando atinge características macroscópicas com aspecto vítreo singular, é denominada genericamente por “ágata vidrada”, conforme reportado por Ericksson *et al.* (2013). Em relação ao conteúdo mineralógico, a presença de quartzo na ágata do Rio Grande do Sul é bem comum, considerando todo o arranjo do geodo. Neste sentido, as peças adquirem valores comerciais diferenciados, dependendo da finalidade do beneficiamento e aos processos a que serão submetidas.

Tabela 1: Ágata.

Característica	Descrição
Cor	Variável, em faixas ou camadas
Cor de traço	Branco
Dureza de Mohs	6 ^{1/2} - 7
Densidade relativa	2,6 – 2,65
Clivagem	Não há
Fatura	Desigual
Sistema cristalino	Hexagonal (trigonal), agregados microcristalinos
Composição química	SiO ₂ , óxido de silício

Transparência	Translúcido, opaco
Índice de refração	1,544 – 1,553
Birrefringência	+0,009
Dispersão	Não há
Pleocroísmo	Não há
Espectro de absorção	Tingido de amarelo: 7000 (6650), (6340)
Fluorescência	Varia de acordo com a natureza da camada; em parte forte; amarela, azul esbranquiçada

Fonte: Schumann (1985, p. 132).

No setor mineral local, ocorre a denominação de “ágata de sal” para o grupo identificado como “ágata e quartzo” também definido por Brum *et al.* (1998), em função da alta quantidade de quartzo esbranquiçado e em agregados mal cristalizados que se torna ordinária. Porém, o quartzo está presente na forma de agregados de cristais com formações incompletas ou até mesmo cristais com más formações. Desta forma os geodos podem apresentar preenchimentos parciais, com quantidades significativas de quartzo (sal) em relação à ágata.

Após o tratamento das gemas, torna-se necessário a determinação da qualidade da cor, assim, análises instrumentais em equipamentos são indispensáveis para a avaliação da eficiência e medições de cor a nível de pesquisa. Conforme reportado por Lopes (2009), para tal eficiência é necessário que seja empregado colorímetros ou espectrofotômetros. Porém, não se pode descartar em definitivo a interpretação da observação visual para o controle de reprodução ou avaliações finais de complexidade envolvendo texturas, ciclo de produção, padrões estabelecidos pelos clientes e comparação das cores, considerando que em escala industrial de beneficiamento deste mineral não são empregados equipamentos para mensuração da cor.

A visão humana é sensível para as radiações da luz, de forma que as ondas que apresentam diversos comprimentos de onda possam provocar sensações de cores diferentes, conforme Vogel (1988), assim, interpreta-se que a cor é percebida como uma sensação. Pois uma mistura apropriada de luz, com esses comprimentos de onda, constitui a luz branca, a qual corresponde ao espectro do visível, ou seja, de 400 a 760 nm, conforme Figura 02. Nesse contexto, a cor é percebida após o processamento de estímulos diferentes para cada cor em função de seus respectivos espectros, os quais são recebidos pelo cérebro humano, que é capaz de diferencia-los.

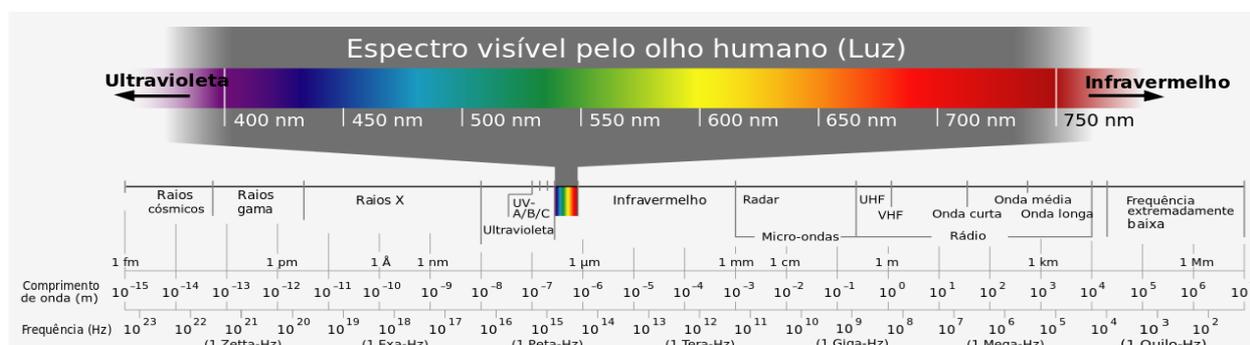


Figura 02: Ilustração do espectro visível pelo olho humano (luz), com identificação dos diferentes comprimentos de onda. Fonte: worldquimicaa.blogspot.com.br.

Nesta analogia, a visão é considerada como um processo perceptivo, ademais, segundo Silva (2004), o olho humano capta as radiações eletromagnéticas de comprimento de onda na faixa de 380nm a 760nm e as transforma em impulsos nervosos. Os impulsos dirigem-se ao cérebro, onde são analisados e interpretados como luz. Assim, Petter (2008) incrementa que o processo de percepção visual é a culminação do resultado de uma série de reações químicas a partir da incidência da luz na retina do olho.

Na percepção do olho humano, quando um determinado objeto, reflete toda a cor incidente sobre si, se tem a sensação da cor branca. Assim como, o reconhecimento da cor preta se deve ao fato da absorção de toda a energia luminosa. Não obstante, na descrição realizada por Pérez (1996), a cor cinza surge pela absorção de uma determinada fração constante da luz entre o comprimento de onda de 400 a 700 nm. Desta forma, a cor de um objeto pode ser descrita como o efeito das ondas da luz visível que o ilumina, considerando que uma parte dessa luz é absorvida e outra é refletida. No caso de objetos transparentes, a luz atravessa-o. Nesse contexto, a cor desse objeto é o resultado da porção da luz refletida ou que passa por meio dele, reporta Anghinetti (2012). Na Tabela 02, a seguir, consta a relação entre a cor absorvida e a cor visível.

Tabela 2: Comprimento de onda das cores.

Comprimento de onda (nm)	Cor (transmitida)	Cor complementar
400 – 435	Violeta	Verde amarelado
435 – 480	Azul	Amarelo
480 – 490	Azul esverdeado	Alaranjado
490 – 500	Verde azulado	Vermelho
500 – 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Verde amarelado	Violeta
580 – 595	Amarelo	Azul
595 – 610	Alaranjado	Azul esverdeado
610 – 750	Vermelho	Verde azulado

Fonte: Vogel (1988, p. 533).

De igual forma, na interpretação de Ericksson & Brum (2017), a cor mais escura é representada pelo preto, sendo o resultado da falta parcial ou total da luz. Assim, como outras poucas, o preto seria a ausência da luz, por se inserir nas características de uma cor acromática. Nestes termos, um objeto real com a melhor cor preta possível apresenta valores de reflectância próximos de 0%, pois na teoria, a curva de reflectância da cor preta (ideal) é de 0% para todos os comprimentos de onda. A seguir, a Figura 03, representa a curva de distribuição espectral para a cor preta real.

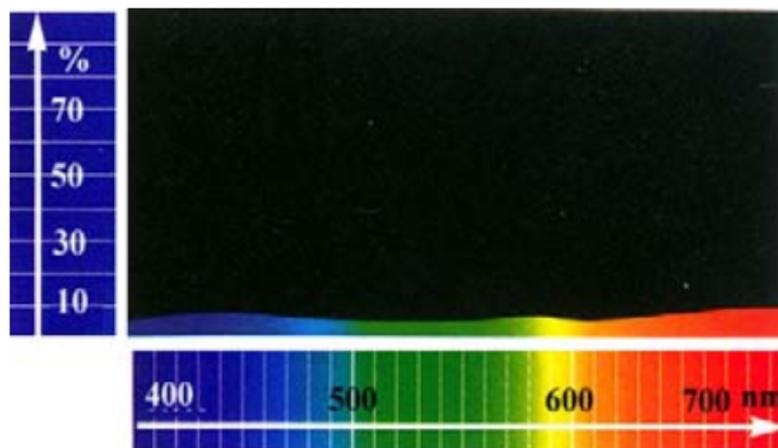


Figura 3: Curva de reflectância de um objeto preto real. Fonte: Lopes (2009, p. 31).

É importante salientar que, conforme Lopes (2009), a iluminação interfere na curva de reflectância; assim, torna-se fundamental informar o tipo de iluminação utilizada para a obtenção dos resultados avaliados. Desta forma, um determinado objeto pode apresentar alteração de cor, conforme a fonte de luz que está submetido. Geralmente, a variação da cor de um sistema, com alteração da concentração de um determinado componente, constitui a base para a denominação química atribuída à análise colorimétrica. Assim, a cor pode ser intrínseca ao constituinte analisado ou provocada pela formação de um composto com cor.

Por definição, a cor é a sensação recebida por meio de nossos olhos, devido à observação de um objeto colorido. Ela envolve aspectos psicológicos, fisiológicos e físicos, pois trata-se de um fenômeno psicobiofísico, relata Peixoto (2016). No entanto, é uma característica de objetos que emitem, refletem ou transmitem radiação na faixa visível, na abordagem de Silva (2004) e também é considerada uma sensação criada pela radiação e interpretada pelo ser humano de acordo com esses níveis físico, psicofísico e psicométrico.

No primeiro nível, a luz é a distribuição espectral da radiação emitida, refletida ou transmitida. Desta forma, o autor elucida que existem variáveis como a reflectância (R_λ), a dispersão (S_λ) e a absorvância (K_λ), para um determinado valor de comprimento de onda (λ). Já a nível psicofísico, a luz representa a reação do olho provocada pela radiação, com os valores triestímulos X, Y e Z e os valores das coordenadas de cromaticidade x, y e z. No nível psicométrico, ela é a melhor representação do espaço visual em números baseados em medição instrumental.

A cor do ponto de vista sensorial, também pode ser determinada por três características, sendo o tom, saturação e a luminosidade (intensidade). A primeira é o atributo da sensação visual, com estimativa da proporção de pureza total, com definição da porcentagem de tonalidade que está presente na cor, denota Marcello (2013). A pureza de uma luz colorida é a proporção entre a luz pura da cor dominante e a luz branca necessária para produzir a sensação. Assim, é através da saturação que se pode diferenciar o vermelho e o rosa, assim como o azul intenso e o azul celeste.

O tom, a segunda característica, representa a sensação visual que se nomeia como verde, amarelo, azul, entre outras. Desta forma, apresenta um comprimento de onda bem característico

correspondente a cada espectro de cor, de tal modo que o tom definirá a qualidade da cor em questão.

Nesta concepção, Lopes (2009), o autor descreve que a última característica, a luminosidade, representa a sensação visual que se percebe quando um determinado objeto emite mais ou menos luz. Destarte, a intensidade corresponde a variável fotométrica, produzindo a sensação de luminosidade causada por um objeto que parece transmitir determinada fração da luz incidente.

3 METODOLOGIA

3.1 Amostragem

A amostragem foi realizada a partir da classificação de ágatas em quatro categorias (padrão de deposição) denominadas “vidrada”, “massa”, “sal” e “bandada”, segundo nomenclaturas usuais do segmento mineral da região sul. O critério base para tal classificação é a predominância do padrão principal da categoria, podendo estar seguido ou não pelas características secundárias dos demais padrões.

As amostras selecionadas não foram por origem de lavra, sendo usadas lavras de regiões distintas do estado do Rio Grande do Sul. Posteriormente, os geodos foram laminados em serra poli corte, gerando amostras no formato de chapas (espessura entre 3 a 5 milímetros), lavadas e higienizadas para remoção do óleo residual. Foram formados grupos de amostras, contendo peças de cada uma das quatro categorias selecionadas.

Cada amostra de ágata recebe numeração, com duas gravações a *laser*, para identificação da categoria e demarcação espacial de dois pontos na face superficial para delimitar a medida do comprimento de onda, dentro de um círculo com 6 mm de diâmetro. Posteriormente, ocorre a confecção de máscaras para cada uma das amostras produzidas, replicando o ponto para as medidas em espectrofotômetro a serem realizados após o polimento das peças.

3.2 Espectrofotometria

Todas as amostras foram submetidas à análises por espectrofotometria em três momentos, sendo realizadas antes do tingimento, após o tingimento e após o polimento. As leituras se executam via espectrofotômetro MINOLTA CM-2600d, com esfera de integração associada a um filtro ultravioleta. Usou-se como iluminante o D65, que representa a repartição espectral da luz do dia. A captação da reflectância simula um observador a 10°, executando a calibração do aparelho no início do trabalho, tendo dois pontos de referência, o zero e o branco padrão. Cada amostra foi avaliada nos dois pontos demarcados por face da peça.

3.3 Padronização – Determinação da fórmula padrão da coloração artificial preta

A partir da pesquisa *in situ* realizada em empresas locais, foi feito levantamento das etapas do processo de tingimento na coloração artificial preta para ágatas, sendo realizados ensaios de replicação para verificações dos dados obtidos, seguindo com a estruturação da etapa de padronização, após dirimir incongruências.

Para esta fase, utiliza-se açúcar refinado comercial fundido e solubilizado em água na proporção mássica de 1:1, na relação soluto/solvente. As amostras são submetidas em imersão na solução de açúcar, por 168 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, são imersas em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, permanecendo por 96 horas, também em condições ambiente (sem aquecimento). Após a imersão, as amostras são dispostas em camadas intercaladas com areia, submetidas ao aquecimento (forno mufla), por 10 horas a temperatura de 200° C. Após o tratamento, ocorre o polimento das peças.

3.4 Otimização do sistema de coloração artificial preta

Foram utilizados como reagentes, açúcar comercial e ácido sulfúrico concentrado (98,08 g.mol⁻¹). As soluções foram preparadas em três concentrações diferentes, denominadas por 1, 2 e 3, nas proporções soluto/solvente de 0,5:1, 1:1 e 2:1, respectivamente. Em cada uma das concentrações foi imerso um conjunto de amostras mantidas sob repouso por 168 horas, sem aquecimento.

As variações de temperatura ambiente foram controladas durante a imersão, sendo a mínima de 8,5 °C e máxima de 22,4°C, conforme Tabela 03, a seguir.

Tabela 3: Controle de temperatura ambiente, para a imersão em solução de açúcar.

Dia	Temperatura máxima (° C)	Temperatura mínima (° C)
1	20,6	15,5
2	18,8	13,5
3	14,5	8,7
4	14,8	8,5
5	22,4	11,1
6	18,6	15,0
7	15,2	8,6

Após retiram-se as amostras e procede com a lavagem em água. Em seguida, as peças são imersas em ácido sulfúrico concentrado por 120 horas, sem aquecimento. As variações de temperatura ambiente foram controladas, conforme pode-se verificar na Tabela 04.

Tabela 4: Controle de temperatura ambiente, para a imersão em H_2SO_4 .

Dia	Temperatura máxima (° C)	Temperatura mínima (° C)
1	11,7	3,8
2	12,9	1,8
3	16,4	3,1
4	14,5	6,7
5	13,6	10,2

Em seguida, as amostras são lavadas em água e dispostas em camadas intercaladas com areia, procedendo com aquecimento, a 200 °C por 4 horas, em forno mufla. Após o tratamento, ocorre o polimento das peças.

3.5 Sistema de tingimento convencional (industrial)

Verifica-se que, a maioria dos empreendimentos, realiza a imersão das ágatas em solução de açúcar, em concentrações variadas, sem critério quantitativo, sendo estimado uma relação mássica entre soluto e solvente de 1:1. Posteriormente, o sistema é aquecido entre 80 a 90° C, por um período de 120 a 168 horas.

Os sistemas de aquecimento são variados, podendo ser por energia elétrica, queima de material lenhoso ou a gás butano. As empresas locais não possuem controle ou gerenciamento de temperatura, tampouco o sistema de aquecimento permanece em temperatura constante. Após o período descrito, as ágatas são retiradas da solução, lavadas em abundância em água e imersas em ácido sulfúrico, sob aquecimento, por um período de 72 a 120 horas, em geral.

Posteriormente, passam pela lavagem novamente e são submetidas ao aquecimento em fornos convencionais por um período de 4 horas a temperatura de 220° C. Para estas amostras, o tratamento térmico foi realizado por energia elétrica, porém sem controle do tempo exato de exposição e temperatura média. Após o tratamento, ocorre o polimento das peças.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O tratamento de gemas usado pelo segmento industrial local é realizado de forma empírica, geralmente, sem domínio técnico e científico, ocasionando conseqüentes perdas no rendimento do processo, agregando prejuízos em função de resultados ineficientes e baixando o valor comercial do material gemológico beneficiado.

Outro aspecto relevante no tocante ao tingimento é o reconhecimento das características estruturais de formação e deposição dos padrões compostos por bandas micro ou macroscópicas, anterior ao tratamento, tendo em vista a ineficiência do processo em geodos com predominância de quartzo.

Neste ensejo, os resultados obtidos para as amostras submetidas ao tingimento preto otimizado, constam nas Figuras 4 a 12, sendo perceptível a evolução da intensidade da cor, após o polimento de cada peça, nas três concentrações analisadas.



Figura 4: Amostras de lâminas de ágata com numeração 1, da categoria “vidrada” (1V1 e 1V2), seguida da categoria “bandada” (1B1 e 1B2), “sal” (1S1e 1S2) e “massa” (1M1 e 1M2), da esquerda para a direita. Amostras antes do tingimento, para a concentração 1.



Figura 5: Amostras de lâminas de ágata com numeração 1, da categoria “vidrada” (1V1 e 1V2), seguida da categoria “bandada” (1B1 e 1B2), “sal” (1S1e 1S2) e “massa” (1M1 e 1M2), da esquerda para a direita. Amostras após o tingimento, submetidas à pigmentação artificial em preto, na concentração 1.



Figura 6: Amostras de lâminas de ágata com numeração 1, da categoria “vidrada” (1V1 e 1V2), seguida da categoria “bandada” (1B1 e 1B2), “sal” (1S1e 1S2) e “massa” (1M1 e 1M2), da esquerda para a direita. Amostras após o polimento, submetidas à pigmentação artificial em preto, na concentração 1.



Figura 7: Amostras de lâminas de ágata com numeração 2, da categoria “vidrada” (2V1 e 2V2), seguida da categoria “bandada” (2B1 e 2B2), “sal” (2S1e 2S2) e “massa” (2M1 e 2M2), da esquerda para a direita. Amostras antes do tingimento, para a concentração 2.



Figura 8: Amostras de lâminas de ágata com numeração 2, da categoria “vidrada” (2V1 e 2V2), seguida da categoria “bandada” (2B1 e 2B2), “sal” (2S1e 2S2) e “massa” (2M1 e 2M2), da esquerda para a direita. Amostras submetidas à pigmentação artificial em preto, na concentração 2.



Figura 9: Amostras de lâminas de ágata com numeração 2, da categoria “vidrada” (2V1 e 2V2), seguida da categoria “bandada” (2B1 e 2B2), “sal” (2S1e 2S2) e “massa” (2M1 e 2M2), da esquerda para a direita. Amostras após o polimento, submetidas à pigmentação artificial em preto, na concentração 2.



Figura 10: Amostras de lâminas de ágata com numeração 4, da categoria “vidrada” (4V1 e 4V2), seguida da categoria “bandada” (4B1 e 4B2), “sal” (4S1e 4S2) e “massa” (4M1 e 4M2), da esquerda para a direita. Amostras antes do tingimento, para a concentração 3.



Figura 11: Amostras de lâminas de ágata com numeração 4, da categoria “vidrada” (4V1 e 4V2), seguida da categoria “bandada” (4B1 e 4B2), “sal” (4S1e 4S2) e “massa” (4M1 e 4M2), da esquerda para a direita. Amostras submetidas à pigmentação artificial em preto, na concentração 3.



Figura 12: Amostras de lâminas de ágata com numeração 4, da categoria “vidrada” (4V1 e 4V2), seguida da categoria “bandada” (4B1 e 4B2), “sal” (4S1e 4S2) e “massa” (4M1 e 4M2), da esquerda para a direita. Amostras após o polimento, submetidas à pigmentação artificial em preto, na concentração 3.

A seguir, nas Figuras 13 e 15, é apresentada a sequência de resultados obtidos durante o tingimento de ágata para a cor preta, por empresa local, representando o sistema industrial convencional.



Figura 13: Amostras de lâminas de ágata com numeração 1, da categoria “vidrada” (1V1 e 1V2), seguida da categoria “bandada” (1B1 e 1B2), “sal” (1S1e 1S2) e “massa” (1M1 e 1M2), da esquerda para a direita. Amostras antes do tingimento convencional em preto.



Figura 14: Amostras de lâminas de ágata com numeração 1, da categoria “vidrada” (1V1 e 1V2), seguida da categoria “bandada” (1B1 e 1B2), “sal” (1S1e 1S2) e “massa” (1M1 e 1M2), da esquerda para a direita. Amostras submetidas à pigmentação artificial convencional em preto.



Figura 15: Amostras de lâminas de ágata com numeração 1, da categoria “vidrada” (1V1 e 1V2), seguida da categoria “bandada” (1B1 e 1B2), “sal” (1S1e 1S2) e “massa” (1M1 e 1M2), da esquerda para a direita. Amostras após o polimento, submetidas à pigmentação artificial convencional em preto.

Conforme descrito anteriormente, um objeto com a melhor cor preta, apresentaria valores de refletância próximos de 0%, para a faixa de comprimentos de onda visível (400 a 700 nm). Assim, nas Figuras 16 a 18, tem-se a curva de distribuição espectral para as amostras submetidas ao tingimento em preto por empresa local (sistema industrial) e ao tingimento otimizado em laboratório. Nas representações gráficas, pode ser verificada a alteração das curvas, quando analisadas antes do tingimento, após o tingimento e após o polimento das peças.

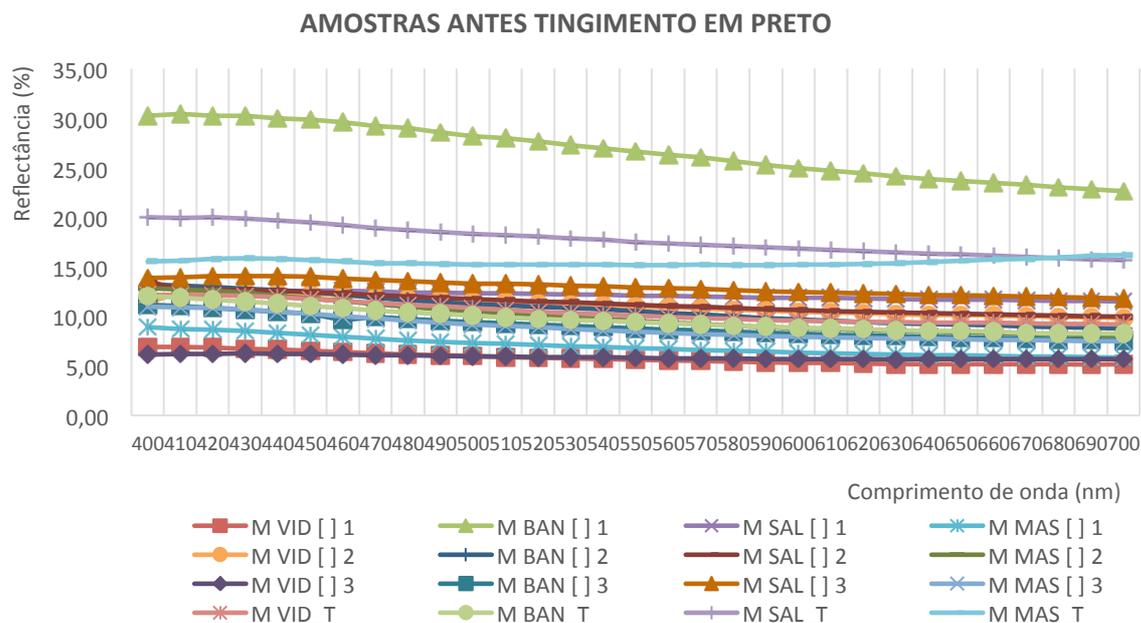


Figura 16: Curva de refletância com as médias das medidas de comprimento de ondas das amostras submetidas ao tingimento convencional e otimização do sistema de tingimento em preto para as concentrações 1, 2 e 3. Medidas realizadas antes do tingimento das peças. M VID [] 1, média da categoria vidrada submetida à concentração 1. M BAN [] 1, média da categoria bandada submetida à concentração 1. M SAL [] 1, média da categoria sal submetida à concentração 1. M MAS [] 1, média da categoria massa submetida à concentração 1. M VID [] 2, média da categoria vidrada submetida à concentração 2. M BAN [] 2, média da categoria bandada submetida à concentração 2. M SAL [] 2, média da categoria sal submetida à concentração 2. M MAS [] 2, média da categoria massa submetida à concentração 2. M VID [] 3, média da categoria vidrada submetida à concentração 3. M BAN [] 3, média da categoria bandada submetida à concentração 3. M SAL [] 3, média da categoria sal submetida à concentração 3. M MAS [] 3, média da categoria massa submetida à concentração 3. M VID_T, média da categoria vidrada. M BAN_T, média da categoria bandada. M SAL_T, média da categoria sal. M MAS_T, média da categoria massa.

Verifica-se que as amostras da categoria massa (M MAS_T), submetidas ao tratamento convencional apresentam cor visual marrom avermelhado, cujo comportamento gráfico (Figuras 17 e 18) revela tendência ao espectro do vermelho e amarelo, embora não representa suas curvas com exatidão.

Uma cor de espectro é uma cor que tem um comprimento de onda exclusivo no espectro do visível ou, ainda, que tem uma banda de comprimento de onda relativamente próximo, como é o caso das amostras de ágata de massa (M MAS [] 1, M MAS [] 2 e M MAS [] 3) submetidas ao tingimento otimizado (Figuras 17 e 18), as quais não são facilmente diferenciáveis. Fato esse comprovado também ao analisar visualmente a cor das amostras tingidas em preto, nas três concentrações do processo otimizado.

Pela interpretação da curva de distribuição espectral, pode ser verificado que essas amostras, submetidas às concentrações 1, 2 e 3 de coloração artificial preta, apresentaram as curvas de refletância mais próximas de 0%, tanto após o tingimento quanto polimento. A amostra da categoria massa, concentração 3 (M MAS [] 3), apresenta melhor resultado para a

reflectância, quando comparada às demais, porém, ao observar o aspecto visual, não é possível tal percepção, conforme observado nas figuras a seguir.

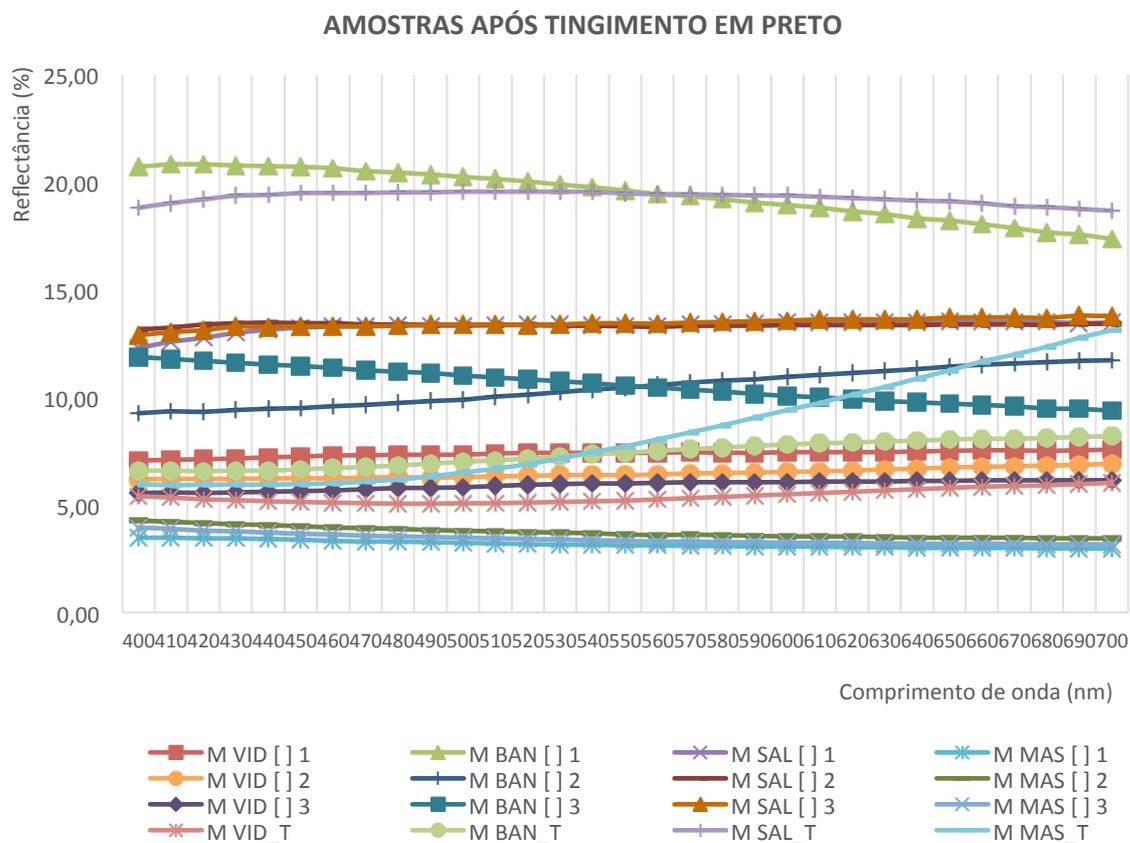


Figura 17: Curva de refletância com as médias das medidas de comprimento de ondas das amostras submetidas ao tingimento convencional e otimização do sistema de tingimento em preto para as concentrações 1, 2 e 3. Medidas realizadas após o tingimento das peças. M VID [] 1, média da categoria vidrada submetida à concentração 1. M BAN [] 1, média da categoria bandada submetida à concentração 1. M SAL [] 1, média da categoria sal submetida à concentração 1. M MAS [] 1, média da categoria massa submetida à concentração 1. M VID [] 2, média da categoria vidrada submetida à concentração 2. M BAN [] 2, média da categoria bandada submetida à concentração 2. M SAL [] 2, média da categoria sal submetida à concentração 2. M MAS [] 2, média da categoria massa submetida à concentração 2. M VID [] 3, média da categoria vidrada submetida à concentração 3. M BAN [] 3, média da categoria bandada submetida à concentração 3. M SAL [] 3, média da categoria sal submetida à concentração 3. M MAS [] 3, média da categoria massa submetida à concentração 3. M VID_T, média da categoria vidrada. M BAN_T, média da categoria bandada. M SAL_T, média da categoria sal. M MAS_T, média da categoria massa.

Para tanto, pode ser considerado que qualquer uma das concentrações otimizadas pode trazer resultados satisfatórios no tingimento em preto para amostras pré-classificadas na categoria massa. No entanto, para a categoria bandada, embora com espectro dentro do aceitável da cor, apresenta oscilações na curva de refletância após o polimento. Fato esse, não significativo para alteração na cor visual resultante, ou seja, a cor preta.

Os empreendimentos locais não possuem um sistema padronizado, tão pouco quantificação de reagentes, sendo produzidas gemas tingidas em diferentes tons da mesma cor. Este fator promove distanciamento do processo industrial com a uniformidade e padrão de qualidade da cor. Tanto a padronização quanto a otimização do tingimento em preto, foram

balizadas pela quantificação, qualificação e redução de reagentes utilizados, além da redução do tempo de energia agregada ao processo, sendo possível estabelecer relação entre a quantidade desses com a qualidade da cor final. Não obstante, os resultados foram satisfatórios, uma vez que as peças tingidas em laboratório tiveram como cor final preta, divergente do ocorrido em escala industrial.

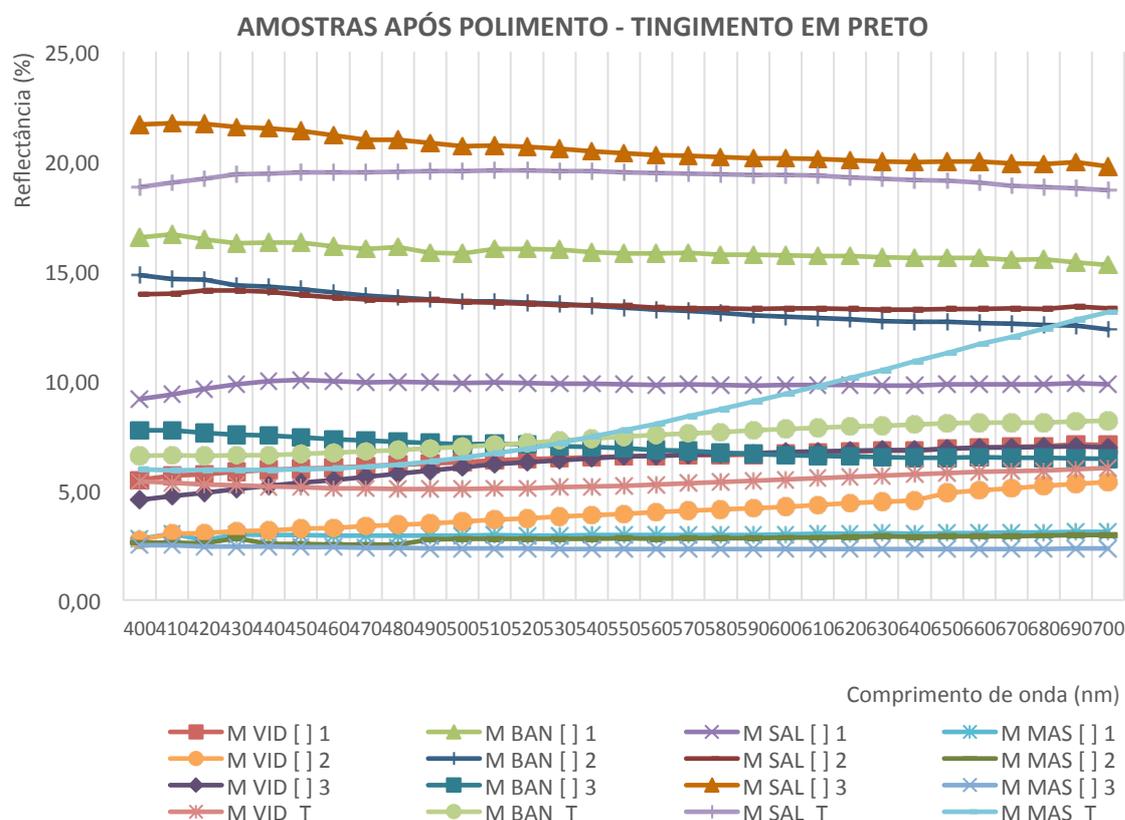


Figura 18: Curva de refletância com as médias das medidas de comprimento de ondas das amostras submetidas ao tingimento convencional e otimização do sistema de tingimento em preto para as concentrações 1, 2 e 3. Medidas realizadas após polimento das peças. M VID [] 1, média da categoria vidrada submetida à concentração 1. M BAN [] 1, média da categoria bandada submetida à concentração 1. M SAL [] 1, média da categoria sal submetida à concentração 1. M MAS [] 1, média da categoria massa submetida à concentração 1. M VID [] 2, média da categoria vidrada submetida à concentração 2. M BAN [] 2, média da categoria bandada submetida à concentração 2. M SAL [] 2, média da categoria sal submetida à concentração 2. M MAS [] 2, média da categoria massa submetida à concentração 2. M VID [] 3, média da categoria vidrada submetida à concentração 3. M BAN [] 3, média da categoria bandada submetida à concentração 3. M SAL [] 3, média da categoria sal submetida à concentração 3. M MAS [] 3, média da categoria massa submetida à concentração 3. M VID_T, média da categoria vidrada. M BAN_T, média da categoria bandada. M SAL_T, média da categoria sal. M MAS_T, média da categoria massa.

5 CONCLUSÃO

Tendo por base as leituras espectrofotométricas e análise visual, observa-se melhor resultado para amostras classificadas na categoria “massa” submetidas em qualquer uma das três concentrações do tingimento otimizado preto, quando comparadas às demais.

A categoria bandada também apresenta resultados satisfatórios, considerando a peculiaridade da ocorrência de bandas que não sofrem alteração significativa de cor. Para amostras da categoria sal não se obtém eficiência para o tingimento e as amostras da categoria vidrada apresentam comportamento dual, sendo possível alterar significativamente a coloração em alguns casos.

Ainda assim, foi observada pouca eficiência do processo de tratamento termoquímico nas ágatas submetidas ao processo convencional (industrial), resultando na coloração das peças em tons de marrom escuro ao marrom avermelhado. Pois, possivelmente, as quantidades dos reagentes usados no processo industrial são divergentes do calculado na padronização e otimização, ou a qualidade dos reagentes não são adequadas ou, ainda, o conjunto desses fatores.

Deve-se observar que as empresas locais utilizam aquecimento do sistema em todas as etapas do tratamento industrial, levando a um maior custo ao produto mineral beneficiado, além da elevação do risco e exposição ocupacional.

Foi constatado melhora na intensidade de cor visual e diminuição da reflectância após o processo de polimento em todas as amostras analisadas.

Na otimização, o resultado final foi a cor preta, com redução do tempo de energia agregada ao processo, revelando que o método está em consonância com a sustentabilidade industrial e a qualidade do mineral tingido.

6 REFERÊNCIAS

- AGOSTINI, I. M; FIORENTINI, J. A. (1998). Ágata do Rio Grande do Sul. Brasília: DNPM. Tecnologia de beneficiamento. 6, 103-132.
- ANGHINETTI, I. C. (2012). Tintas, suas Propriedades e Aplicações Imobiliárias (Monografia, Especialização em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012). Belo Horizonte, 65p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEMOLOGIA. Gemologia. Ano II, nº 7, 1957.
- BRANCOFT, P. Gem & Crystal Treasures. Fallbrook, California, 1984.
- BRUM, T. M. M; JUSHEM, P. L.; AGOSTINI, I. M.; FIORENTINI, J. A. (1998). Classificação da ágata. In: Departamento Nacional da Produção Mineral. Ágata do Rio Grande do Sul. Brasília, v. 1. 3, 37-63.
- ERICKSSON, C.; BRUM, I. A. S.; SILVA, J. T. (2012). Estudo de processos e métodos para tingimento de gemas no APL de Pedras, Gemas e Joias. In: Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. Inovação, Desing e Pesquisas aplicadas em Gemas, Joias e Mineração. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Instituto de Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFGRS. 15, 34-35.
- ERICKSSON, C.; BRUM, I. A. S. (2013). Padronização e otimização de sistemas de tingimento de gemas. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia – GO. 2013.

- ERICKSSON, C.; BRUM, I. A. S.; SILVA, J. T. (2015). Estudo de processos e métodos para tingimento de gemas na tonalidade verde aplicada à diferentes tipologias de ágatas. In: Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. Inovação, Desing e Pesquisas aplicadas em Gemas, Joias e Mineração. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Instituto de Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 2015, 18, 138-145.
- ERICKSSON, C.; BRUM, I. A. S. (2017). Estudo de caso, padronização e otimização da coloração artificial em preto para ágatas do Rio Grande do Sul. In: Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. Ações aplicadas à cadeia produtiva de gemas e joias do Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Instituto de Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 2017, 7, 60-72.
- Flörke O.H.; Köhler-Herbertz B.; Lamger, K & Tönges, I. (1982). Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: agates. *Contribution to Mineral Petrology*, 80. p. 324-333.
- HARTMANN, L. A.; BAGGIO, S. B. (2015). Indicadores Geológicos da presença de jazidas de ametista, ágata e cobre em basaltos do Grupo Serra Geral. In: Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. Inovação, Desing e Pesquisas aplicadas em Gemas, Joias e Mineração. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Instituto de Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 2015, 1, 6-13.
- LOPES, L. C. (2009). Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis. 2009. (Dissertação de Mestrado em Metrologia, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009). Rio de Janeiro, 142.
- JUCHEM, P. L. (1999). Mineralogia, Geologia e Gênese dos depósitos de Ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. 1999. (Tese de Doutorado em Mineralogia e Petrologia, Programa da Pós-Graduação em Mineralogia e Petrografia, Universidade de São Paulo, 1999). São Paulo, 239.
- JUCHEM, Pedro Luiz. (2014). Materiais Gemológicos do RS. Laboratório de Gemologia, Departamento de Mineralogia e Petrografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Instituto de Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 2014, 4. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107315/000919105.pdf?sequence=1>. Acessado em 25 de fevereiro de 2017.
- MARCELLO, R. R. (2013). Caracterização e beneficiamentos das cinzas de incineração de aparas de couro para uso como pigmento cerâmico a base de óxido de cromo. (Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013). Porto Alegre, 80.
- MICHELIN, C. R. L. (2007). Sequência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeolitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra, Rio Grande do Sul, Brasil. (Dissertação de Mestrado em Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do rio Grande do Sul, 2007). Porto Alegre, 50.
- MICHELIN, C. R. L.; MISUZAKI, A. M. P.; FERREIRA, V.; BRUM, T. M.; HARTMANN, L. A. (2013). Ágata associada ao magnetismo do Cretáceo da Bacia do Paraná, sul do Brasil. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013, 12 p.

- MICHELIN, C. R. L; MISUZAKI, A. M. P.; BRUM, T. M. (2017). Um estudo comparativo entre a ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (RS) com depósitos da Alemanha. In: Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul. Ações aplicadas à cadeia produtiva de gemas e joias do Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Instituto de Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS. 2017, 2, 20-25.
- PEIXOTO, C. A. L. (2016). Ajuste da cor de tintas no estado líquido (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016). Porto Alegre, 141.
- PÉREZ, H. A. (1996). Apuntes de Esmaltes Y Colores Cerámicos. Conselleria de Cultura, Educação Y Ciencia. Generalita Valenciana. Espanha. [1996?], 79-105.
- PETTER, C. O. (2008). Princípios de Colorimetria. Porto Alegre: PPGE3M/UFRGS. Apostila. Porto Alegre. 2008.
- PETTER, C. O.; GLIESE, R.; SABEDOT, S; VALIM, A. B. (2000). Colorimetric kaolin typologies classification using artificial neural networks. In: International Mineral Processing Congress, Roma, Itália: Elsevier Science Ltd, 2000.
- SCHUMANN, Walter. Gemas do Mundo. 3. ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1985.
- TUBINO, L. C. B. (1998). Tratamento industrial da ágata em bruto no Estado do Rio grande do Sul (Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998). Porto Alegre, 177.
- VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa. Londres, SE18 6PF, Inglaterra, 5ª edição. 1988.