

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais PPGEM

AVALIAÇÃO DA PERDA DA COLORAÇÃO ARTIFICIAL DE ÁGATAS

RODRIGO DE ALMEIDA SILVA

**Dissertação para obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

Porto Alegre.RS

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais PPGEM

AVALIAÇÃO DA PERDA DA COLORAÇÃO ARTIFICIAL DE ÁGATAS

RODRIGO DE ALMEIDA SILVA

Licenciado em Química

Trabalho realizado nos Laboratórios de Processamento Mineral e Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Carlos Otávio Petter

Área de concentração: Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa

Porto Alegre. RS

2006

Esta dissertação foi julgada e analisada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa em sua forma final, pelo Orientador , pela Banca Examinadora do curso de Pós Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Peter
Co-orientador: Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Washington Aliaga
Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann
Dr. Gerson Miltzarek

Prof. Dr. Antônio Cezar. Faria. Vilela
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar vivo e poder realizar este trabalho, por ter me concedido a oportunidade de cursar uma Pós-Graduação gratuita e financiada e por ter me conduzido durante este tempo em viagens seguras e tranquilas, por amor a seu filho Jesus Cristo, O Cordeiro.

A minha esposa, Micheli Nascimento da Silva pelo amor, compreensão e paciência que teve e tem para comigo.

A meus pais, Setembrino Rezende da Silva (*in memoriam*) e Lori de Almeida Silva pela vida, família e educação que tive.

A Clori e Jorge pelo apoio, carinho e amizade e também pelas incansáveis caronas para a rodoviária.

A Ireni e Miguel que me adotaram como membro da sua família e muito contribuíram para conclusão deste trabalho.

Ao meu amigo Jean Carlo Menezes pelo início de tudo.

Agradeço ao Professor Ivo André H. Schneider, pela paciência, dedicação, amizade e companheirismo, por todo o aprendizado que me proporcionou ao longo deste tempo de convivência, pela introdução ao meio científico, pelas pessoas e lugares que conheci graças a seu apoio.

Ao professor Carlos Otávio Petter pela oportunidade de ingressar no seu grupo de trabalho, apoio, dedicação e orientação dentro de um tema que era estranho aos meus conhecimentos.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado e auxílio financeiro, a UFRGS pelo uso de suas dependências, aos colegas e amigos construídos ao longo deste estudo.

Enfim, a todos que de alguma maneira colaboraram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O Rio Grande do Sul é um dos principais produtores de geodos de ágatas do mundo. Na região do Salto do Jacuí existe um tipo de ágata cinza, ideal para tingimento, chamada “Umbu”. Essas ágatas porosas permitem a introdução de alguns corantes em sua estrutura, tornando-as coloridas artificialmente. Este trabalho teve como objetivo avaliar a colorimetria como ferramenta para o controle das cores no tingimento de ágatas. Avaliou-se a resistência da cor em função do tempo e locais de exposição para ágatas tingidas com corantes orgânicos e inorgânicos. Estudaram-se as ágatas coloridas com os seguintes corantes orgânicos: verde brilhante (verde), rodamina B (rosa), cristal violeta (roxo) e vermelho sangue (vermelho). Também se avaliaram as colorações dos seguintes procedimentos clássicos de tingimento: ferrocianeto de potássio/sulfato de ferro (azul), nitrato de ferro/calcinção (vermelho), ácido crômico/carbonato de amônio (verde) e açúcar/ácido sulfúrico (preto). O procedimento experimental consistiu em expor chapas de ágatas em três ambientes com luminosidade distintas (escuro, doméstico e ao ar livre), por um período de 30 semanas, sendo a variação da cor analisada, com um espectrofotômetro Minolta 2600 d, utilizando o sistema colorimétrico $L^* a^* b^*$ aliada à colorimetria diferencial. Os resultados demonstraram que a colorimetria diferencial se mostrou uma ferramenta eficiente para avaliar a perda de cor em ágatas coloridas artificialmente. Os métodos clássicos de tingimento em verde e vermelho produzem cores estáveis. Já os procedimentos clássicos para coloração azul e preto apresentam variações, podendo ser considerados fotossensíveis. Todos os corantes orgânicos estudados (anilinas) sofrem degradação pela luz.

Palavras-chave: ágatas, tingimento, cor.

ABSTRACT

The State of Rio Grande do Sul in Brazil, is one of the main world producers of geodes of agates: (a stone having a cavity lined with crystals). The gray type of agates, found in the region of Salto do Jacuí, called: “UMBÚ”, is ideal for coloring. These porous agates are suitable to some artificial colorings applications on their walls. The purpose of this paper is to analyze the measurements of agates colored by means of a colorimeter. The aging factor of colored agates with organic and inorganic dyes was evaluated. The colored agates with following organic colorings were analyzed: Brilliant green, rhodamine B (pink), crystal violet (purple), and blood red. The coloring of the following standard procedures of dyeing were also evaluated: Ferrocyanid of potassium/sulfate of iron (blue), nitrate of iron/calcinations (red), chromic acid/carbonate of ammonium (green), and sugar/sulfuric acid (black). The experimental procedures consisted of exposing agate plates in three places with distinct luminosity (dark, in door/domestic, and outdoors). The color variation was analyzed with a Minolta 2600d spectrophotometer, using the L* a* b* colorimetric system as related to the colorimetric differential. The results have demonstrated that the colorimetric differential revealed itself as an efficient tool to evaluate the loss of artificially colored agates. The standards procedures for dyeing in green and red produce stable colors. The standard procedures, for dyeing in blue and black, offer variations, as they can be considered photosensitive. All the studied organic colorings (anilines) are degraded by the light.

Keywords: agate, coloring, colour

Lista de ilustrações

Figura 1:	Fluxograma do beneficiamento da ágata.....	25
Figura 2:	Fórmula estrutural do verde brilhante	32
Figura 3:	Fórmula estrutural da rodamina B.....	33
Figura 4:	Fórmula estrutural do cristal violeta.....	34
Figura 5:	Fórmula estrutural do laranja básico.....	35
Figura 6:	Fonte de luz, objeto iluminado, e detector foto-sensível.....	37
Figura 7:	Fenômeno reflexão da luz em diferentes tipos de superfícies, com aumento da rugosidade.....	39
Figura 8:	Espectro de reflectância de objeto opacos e coloridos, na faixa de comprimento de onda do visível.....	39
Figura 9:	Relação entre os parâmetros tonalidade, saturação e intensidade.....	40
Figura 10:	Espectro da distribuição do iluminante padrão A.....	41
Figura 11:	Espectro da distribuição do iluminante padrão D ₆₅	41
Figura 12:	Representação da quantidade de luz que chega ao observador, obtida pela multiplicação de E x R.....	42
Figura 13:	Diagrama de cromaticidade.....	44
Figura 14:	Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico L*a*b*.....	45
Figura 15:	Diagrama de cromaticidade representando o sólido seccionado com L* constante.....	46
Figura 16:	Máscara fixadora da chapa de ágata.....	51
Figura 17:	Representação colorimétrica do espaço CIE L*a*b*.....	52
Figura 18:	Foto da chapa de ágata após 30 semanas de tratamento.....	56
Figura 19:	Representação do comportamento L* da cor verde orgânico.....	56
Figura 20:	Representação do comportamento a* da cor verde orgânico.....	57
Figura 21:	Representação do comportamento b* da cor verde orgânico.....	57
Figura 22:	Representação do comportamento ΔE^*_{ab} da cor verde orgânico.....	57

Figura 23:	Foto da chapa de ágata após 30 semanas de tratamento.....	60
Figura 24:	Representação do comportamento do L^* da cor rosa orgânico.....	60
Figura 25:	Representação do comportamento do a^* da cor rosa orgânico.....	61
Figura 26:	Representação do comportamento do b^* da cor rosa orgânico.....	61
Figura 27:	Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor rosa orgânico.....	61
Figura 28:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.....	64
Figura 29:	Representação do comportamento do L^* da cor vermelho orgânico.....	64
Figura 30:	Representação do comportamento do a^* da cor vermelho orgânico.....	65
Figura 31:	Representação do comportamento do b^* da cor vermelho orgânico.....	65
Figura 32:	Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor vermelho orgânico.....	65
Figura 33:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.....	68
Figura 34:	Representação do comportamento do L^* da cor roxo orgânico.....	68
Figura 35:	Representação do comportamento do a^* da cor roxo orgânico.....	69
Figura 36:	Representação do comportamento do b^* da cor roxo orgânico.....	69
Figura 37:	Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor roxo orgânico.....	69
Figura 38:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.....	72
Figura 39:	Representação do comportamento do L^* da cor preto.....	72
Figura 40:	Representação do comportamento do a^* da cor preto.....	73
Figura 41:	Representação do comportamento do b^* da cor preto.....	73
Figura 42:	Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor preto.....	73
Figura 43:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.....	76
Figura 44:	Representação do comportamento do L^* da cor azul inorgânico.....	76
Figura 45:	Representação do comportamento do a^* da cor azul inorgânico.....	77
Figura 46:	Representação do comportamento do b^* da cor azul inorgânico.....	77
Figura 47:	Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor azul inorgânico	77
Figura 48:	Foto das chapas das ágatas após de 30 semanas de tratamento.....	80

Figura 49:	Representação do comportamento do L^* da cor vermelho inorgânico.....	80
Figura 50:	Representação do comportamento do a^* da cor vermelho inorgânico.....	81
Figura 51:	Representação do comportamento do b^* da cor vermelho inorgânico.....	81
Figura 52:	Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor vermelho inorgânico.....	81
Figura 53:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamentos.....	84
Figura 54:	Representação do comportamento do L^* da cor verde inorgânico.....	84
Figura 55:	Representação do comportamento do a^* da cor verde inorgânico.....	85
Figura 56:	Representação do comportamento do b^* da cor verde inorgânico.....	85
Figura 57:	Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor verde inorgânico.....	85
Figura 58:	Comportamento do L^* no ambiente escuro.....	87
Figura 59:	Comportamento do a^* no ambiente escuro.....	87
Figura 60:	Comportamento do b^* no ambiente escuro.....	87
Figura 61:	Comportamento do ΔE^*_{ab} no ambiente escuro.....	88
Figura 62:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de exposição no ambiente escuro.....	88
Figura 63:	Comportamento do L^* no ambiente doméstico.....	89
Figura 64:	Comportamento do a^* no ambiente doméstico.....	89
Figura 65:	Comportamento do b^* no ambiente doméstico.....	89
Figura 66:	Comportamento do ΔE^*_{ab} no ambiente doméstico.....	90
Figura 67:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de exposição no ambiente doméstico.....	90
Figura 68:	Comportamento do L^* no ambiente ao ar livre.....	91
Figura 69:	Comportamento do a^* no ambiente ao ar livre	91
Figura 70:	Comportamento do b^* no ambiente ao as livre.....	91
Figura 71:	Comportamento do ΔE^*_{ab} no ambiente ao ar livre.....	92
Figura 72:	Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de exposição ao ar livre.....	92

Lista de tabelas

Tabela 1: Cores detectadas pelo olho humano, na faixa de comprimento de onda do visível.....	38
Tabela 2: Exemplo de tolerância na indústria de tintas de impressão.....	47
Tabela 3: Aplicações industriais e em pesquisas da colorimetria.....	48
Tabela 1: Ordem das amostras distribuídas nos tratamentos.....	50
Tabela 5: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com verde orgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	55
Tabela 6: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com rosa orgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	59
Tabela 7: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com vermelho orgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	63
Tabela 8: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com roxo orgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	67
Tabela 9: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas de preto e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	71
Tabela 10: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com azul inorgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	75
Tabela 11: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com vermelho inorgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	79
Tabela 12: Valores dos parâmetros $L^*a^*b^*$ e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com verde inorgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.....	83
Tabela 13: Valores comparativos de ΔE^*_{ab} obtidos a partir da colorimetria diferencial em relação aos diferentes corantes empregados no tingimento de ágatas e distintos ambientes de exposição à luz.....	93

Lista de abreviaturas

A ,B, e D ₆₅	Iluminantes Padrões
λ	Comprimento de onda
H	Constante de Planck
L*, a* e b*	Coordenadas no sistema CIELAB
x, y, e z	Coordenadas reduzidas no sistema CIE XYZ 1931
R, G, e B	Cores primárias
ΔE^*_{ab}	Diferença de cor no sistema CIELAB
EV	Életron Volt
E	Energia
V	Frequência
nm	Nanômetros
OM	Orbital Molecular
T	Período
π	Pi
r, g, e b	Potências radiantes das cores primárias
X, Y, e Z	Valores tristimulus do sistema CIE XYZ 1931
C	Velocidade da Luz
CI	Colour Index

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Objetivos	18
3. Revisão Bibliográfica	19
3.1 Ágata no Rio Grande do Sul.....	19
3.2 Gênese das ágatas.....	21
3.3 Beneficiamento da ágata.....	24
3.4 Métodos de tingimento de ágatas.....	26
3.4.1 Procedimentos de tingimento com corantes inorgânicos.....	27
3.4.2 Procedimentos de tingimento com corantes orgânicos.....	31
3.5 Cor.....	35
3.5.1 Colorantes.....	35
3.5.2 Fundamentos da cor.....	36
3.5.3 Sistema óptico humano.....	37
3.5.4 Fenômenos físicos que ocorrem com a luz.....	38
3.5.5 Parâmetros colorimétricos.....	39
3.5.6 Sistemas de medições de cor.....	40
3.5.7 Aplicações industriais e pesquisas da colorimetria.....	47
4. Materiais e Métodos	50
4.1 Coleta das Amostras.....	50
4.2 Experimentos de perda de cor.....	50
4.3 Medidas colorimétricas.....	51
5. Resultados e Discussões	54
5.1 Análise dos resultados dos corantes orgânicos.....	54
5.2 Análise dos resultados dos colorantes inorgânicos.....	70
5.3 Considerações gerais.....	86

6 Conclusões.....	94
7. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	95
Referências	96

1 INTRODUÇÃO

A ágata é um mineral largamente distribuído na crosta terrestre. No Brasil, são conhecidas ocorrências em Roraima, Ceará, Espírito Santo, Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Este último constitui-se atualmente o maior produtor brasileiro e um dos maiores fornecedores de ágatas para o mercado internacional (DNPM, 1998).

A ágata é um mineral de ocorrência comum no Rio Grande do Sul, sendo registrada sua presença em praticamente todos os depósitos de geodos conhecidos, embora nem sempre em concentrações econômicas. A produção comercial é registrada no Município de Salto do Jacuí e arredores (Arroio do Tigre, Tunas, Lagoão, Campos Borges, Segredo, Sobradinho e Fortaleza dos Valos) na região de Soledade e municípios próximos (Fontoura Xavier, Espumoso, Guaporé e Barros Cassal), e na região do Alto Uruguai (Planalto, Iraí, Frederico Westphalen, Ametista do Sul, Rodeio Bonito e Trindade do Sul) (DNPM, 1998).

A ágata produzida no Rio Grande do Sul destina-se a dois fins específicos: ornamental e indústria cerâmica. Em termos de quantidade, estima-se que metade da produção é usada na indústria cerâmica, a outra metade tem finalidade ornamental. A indústria cerâmica nacional utiliza as ágatas como corpos moedores nos moinhos que preparam a argila para produção de cerâmicas brancas. Quanto à ágata ornamental, a maior parte é exportada em bruto e o restante é beneficiado nas indústrias locais. Parte desta produção abastece o consumo do mercado interno e o restante é exportado (DNPM, 1998).

A ágata ornamental tem seus usos bastante conhecidos na confecção de objetos de arte, de adorno pessoal e de ambientes, bem como de utilidade doméstica. A gama de objetos de ágata manufaturados e semifaturados pela indústria local está se tornando ampla, mas a produção em maior escala está vinculada aos objetos tradicionais como: chapas finas e grossas, encosto de livros, cinzeiros, relógios, pirâmides, esferas, ovos, obeliscos, espátulas, artigos para cozinha, entre outros (DNPM, 1998).

O aproveitamento da ágata de cor natural data da mais remota antiguidade. Os povos antigos mais cultos já conheciam e aproveitavam a ágata. O uso da ágata teve também grande desenvolvimento no tempo das Cruzadas, quando a Europa Central foi abastecida com matéria-prima vinda da Sicília e da Ásia (DNPM, 1974).

Na Alemanha, desde o começo do século XIX executa-se a coloração artificial das ágatas. Os primeiros conhecimentos úteis para colorir ágatas foram revelados em 1913, pelo Dr. O. Dreher, residente em Idar-Oberstein, grande e famoso centro de lapidação de ágatas, na

Alemanha. Ainda hoje, quase toda a literatura existente sobre a coloração artificial das ágatas se baseia no trabalho original do Dr. Dreher (KNECHT, 1957).

Atualmente, o mercado consumidor admite a coloração artificial como um processo de beneficiamento do bem gemológico, não caracterizando um engodo comercial (Mattos, 1974). A coloração das ágatas depende da introdução nas suas partes porosas de substâncias coloridas ou que se tornam coloridas por efeito de reações químicas posteriores (DNPM, 1974).

De modo geral, existem dois métodos para colorir as ágatas. No primeiro, o sal metálico dissolvido é forçado a penetrar nos poros da ágata e, em seguida, causa-se uma reação química que torna o composto colorido e insolúvel entre os cristais de quartzo da ágata, produzindo uma coloração permanente. No segundo, a ágata recebe um banho com um corante orgânico já na coloração final, sem a necessidade de reações químicas posteriores. As cores produzidas pelas anilinas são vibrantes e exóticas, com boa procura no mercado internacional. Contudo estas cores não são permanentes como as proporcionadas pelos óxidos metálicos. As anilinas descoram dentro de pouco tempo, sob o efeito da luz, depreciando a beleza e conseqüentemente o seu valor comercial (KNECHT, 1957).

Contudo, os processos de beneficiamento que produzem cores estáveis apresentam duas limitações: a primeira está relacionada a uma pequena quantidade de cores disponível e a segunda é que aproximadamente a metade das ágatas extraídas não podem ser coloridas de forma eficaz por esse processo. Além destes dois fatores pode-se citar ainda que o tempo exigido para a execução deste processo de tingimento é longo e também gera um efluente contendo metais e cianetos que necessitam ser tratados antes de serem lançados ao meio ambiente (CARISSIMI, 2001). A grande variedade de cores que podem ser obtidas pelo emprego das anilinas, aliado ao baixo custo de produção e as facilidades de operação poderiam revolucionar a produção de gemas coloridas artificialmente se as cores produzidas fossem estáveis.

A implementação de métodos instrumentais para a medição de cor pode ser uma importante ferramenta para o controle de qualidade do tingimento de ágatas. A colorimetria apresenta importantes vantagens em comparação com outros métodos analíticos, uma vez que é uma técnica não destrutiva que permite a obtenção de parâmetros colorimétricos em poucos segundos. É uma tecnologia bem estabelecida na indústria de tintas e tem sido recentemente usada para o controle de qualidade em diferentes situações no processamento mineral, tal como na medição da pureza de caulins (PETTER et al, 2000), quantificação de pigmentos minerais (TÜCKS & BECK, 2005) e na avaliação da coloração de ocre (ELIAS et al, 2005).

Portanto, a caracterização e quantificação da degradação da cor, a identificação dos agentes causadores e a compreensão dos mecanismos que levam a degradação da cor podem produzir conhecimento para a formulação de novas tecnologias capazes de evitar esta perda e conseqüentemente melhorar o aproveitamento deste bem gemológico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Pretende-se com este trabalho avaliar a aplicabilidade da colorimetria como ferramenta para o controle das cores das ágatas coloridas artificialmente.

2.2 Objetivos específicos

- a) avaliar a perda de cor em função do tempo e do ambiente de exposição, em ágatas tingidas por diferentes procedimentos;
- b) comparar a qualidade da cor obtida e a conservação entre procedimentos orgânicos e inorgânicos de tingimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ágata no Rio Grande do Sul

No Rio Grande do Sul, a ágata ocorre preenchendo cavidades em rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. Esse vulcanismo é considerado o maior derrame de lavas do mundo e recobre as formações sedimentares da Bacia do Paraná. A Bacia do Paraná está localizada na parte centro-leste da América do Sul e cobre uma extensa região com aproximadamente 1.600.000Km², estendendo-se pelo Brasil, Argentina e Paraguai (PETRI; FULFARO, 1993).

No município de Salto do Jacuí, é registrado atualmente o maior volume de extração de ágatas no Estado, sendo a principal produção a da denominada **ágata Umbu**, de cor acinzentada e com bandeamento fraco ou imperceptível, muito utilizada para tingimento (DNPM, 1998).

Os depósitos de ágatas desta região ocorrem em ambas as margens dos Rios Jacuí e Ivaí, abrangendo uma extensa área, onde se instalaram cerca de 200 garimpos. Os geodos mineralizados, que são extraídos da rocha basáltica já muito alterada, ocorrem em formas predominantemente arredondadas e ovóides e com dimensões médias entre 20 a 50 cm de diâmetro. É comum a ocorrência de geodos com dimensões de até um metro de comprimento, caso em que exibem em geral formas lenticulares (DNPM, 1998).

Na região de Soledade e proximidades não existem concentrações de garimpos como no Município de Salto do Jacuí. A exploração é mais dispersa geograficamente e, por vezes, esporádica em determinadas áreas, mas pode contribuir com uma parcela significativa do material beneficiado nas indústrias locais. Nessa região, apesar de existirem alguns garimpos, já abandonados, nos quais se observa um perfil geológico semelhante ao encontrado no Salto do Jacuí, é mais comum a camada da rocha produtora constituir o solo atual, onde podem aflorar os geodos mineralizados, inteiros ou quebrados. Por vezes, a presença dos geodos só é constatada quando o solo é trabalhado para a agricultura (Brasil, 1998).

As ágatas extraídas desse solo residual são denominadas pelos garimpeiros e comerciantes de **ágata de lavra** ou **pedra de lavra**. Por vezes, em zonas mais baixas, formam-se banhados, constituídos de solo encharcado de água, proveniente da alteração do derrame portador de geodos mineralizados. Desses banhados, são extraídos geodos inteiros ou quebrados, predominantemente avermelhados, denominados pelos garimpeiros e comerciantes como **ágata de banhado**. A cor vermelha parece ser originária do óxido de ferro, proveniente da alteração da rocha encaixante, que penetra nos poros da ágata, agindo como um corante

natural. Essas peças em geral dispensam o tingimento, bastando, algumas vezes, serem somente aquecidas em forno para acentuar a cor. Por vezes, é suficiente a exposição dessas peças ao sol e assim obtendo o mesmo efeito (TUBINO, 1998).

Na região do Alto Uruguai, onde existem as maiores jazidas de ametistas do Rio Grande do Sul, a ágata é encontrada como um mineral associado à ametista. A ágata proveniente dessa região possui características diferentes das ágatas produzidas nas localidades antes citadas. Os geodos ocorrem na rocha basáltica inalterada, e, em geral, não constituem peças individuais. Normalmente, a ágata apresenta-se pouco desenvolvida, depositada na parte mais externa do geodo, seguida da cristalização do quartzo incolor e ametista, representando um maior interesse comercial dos jazimentos. No entanto, a camada de ágata pode estar mais desenvolvida, formando camadas espessas, geralmente exibindo um bandeamento com cores marcantes, que não necessitam de tingimento. Nesse caso, a ágata, em sua associação com a ametista, pode contribuir para melhorar a beleza das amostras, valorizando os geodos como um todo, que em geral são comercializados como peças ornamentais ou de coleção (DNPM, 1998).

Na região fronteira do sudoeste do Estado, entre os municípios de Quaraí e Santana do Livramento, são encontradas ocorrências de ágatas no solo, em geodos inteiros ou fragmentados. Embora a ágata desta região apresente em geral boa qualidade, exibindo bandeamento acentuado com cores bem marcadas, os exemplares são menores do que aquelas registradas por Juchem et al. (1987) na região do Alto Uruguai e Salto do Jacuí. Contudo, cabe salientar que a exploração em Santana do Livramento é feita a céu aberto, não atingindo o basalto isento de alteração, como é observado nas explorações subterrâneas do Alto Uruguai. Portanto, não se descarta a possibilidade da ocorrência de geodos de dimensões comparáveis com aquelas extraídas nesta região (ACAUAN, 2004).

3.2 Gênese das ágatas

Calcedônia é a denominação dada ao grupo de variedades criptocristalina compactas de sílica, composta por pequeninos cristais de quartzo. A ágata é uma variedade de calcedônia. Ocorrem nas cavidades das rochas vulcânicas sob condição especiais de temperatura e pressão. Apresentam, de forma geral, translucidez e cores variadas com poros submicroscópicos na maioria das bandas e estruturas fibrosas (TUBINO, 1998).

Uma das hipóteses sobre a gênese da ágata e suas estruturas bandeadas defende que o material se formou a partir de um sistema polidispersado coloidal de sílica (solução de sílica polidispersada incluindo diferentes espécies de partículas agregadas de sílica) formando um bandejamento concêntrico ou ordinário a partir de um gel (LANDMESSER, 1988).

Para Xu (1998), a solução de sílica supersaturada seria o responsável pela produção de núcleos de cristais de quartzo da calcedônia e outras variedades de quartzo microcristalino durante uma rápida cristalização.

A formação do gel precursor das ágatas seria de origem vulcânica, formada pela deposição da sílica a partir de uma fase vulcanogênica supercrítica hidratada, gerando o bandejamento concêntrico, enquanto o bandejamento paralelo se formaria na fase vulcanogênica subcrítica líquida; essas soluções silicosas seriam repetidamente injetadas para dentro das cavidades devido às atividades vulcânicas (FLÖRKE et al. 1982).

Segundo Garlick e Jones (1990), as ágatas encontradas no Sul do Brasil tiveram uma gênese um pouco diferente na cristalização da sílica gel. Comumente na formação dos geodos a cristalização ocorre do interior da vesícula para as paredes. No caso dos geodos gaúchos parece ter havido um crescimento diferente. A cristalização teria ocorrido quando a camada precursora, provavelmente de sílica gel amorfa, que recobria o interior da vesícula teria começado a se cristalizar no fundo da cavidade e progrediu rapidamente ao redor do interior da superfície e então lentamente em direção às paredes da vesícula, onde no centro do geodo produziu uma solução aquosa de sílica saturada.

Esse fato provavelmente é o responsável pela grande diversidade de formas e tamanhos dos cristais que formam as ágatas **Umbú** que apresentam uma alta porosidade, capacitando o tingimento. Por outro lado, a formação de uma região no centro da ágata de uma solução saturada de sílica gel teria originado a formação cristalográfica com baixa porosidade, dificultando o tingimento nesta região da gema.

Os geodos de ágatas e seus minerais associados, como quartzo, calcita e zeolita, apresentam vários padrões de preenchimento identificados pelos diferentes tipos de bandeamento.

As ágatas representam o preenchimento de cavidades esferóides, basicamente por quartzo microcristalino (fibroso e/ ou granular fino), muitas vezes associado a outros minerais, imprimindo formas concêntricas, paralelas ou exóticas ao bandeamento. As bandas, comumente, tendem a crescer de forma concêntrica, eventualmente paralela, e as fibras de quartzo que as compõem, crescem de forma radial e perpendicular ao sentido do bandeamento (FRONDEL, 1978, 1985).

As sucessivas fases de cristalização da ágata imprimem ao bandeamento, uma zonação corada, causada por pigmentação de impurezas, concentração de elementos traços como o Ferro e Alumínio, que normalmente são agregados durante o período de desenvolvimento do preenchimento (FRONDEL, 1985).

Segundo Frondel (1985), a formação das bandas tem sido mal interpretada, sugerindo que tenham se formado em estágios separados ou deposição de camadas. Para ele a formação das bandas ocorreu por deposição rítmica, ou seja, se o crescimento dos cristais é rápido relativo à taxa da difusão, a supersaturação do fluido de sílica pode ser reduzida na interface da solução e a camada. Este crescimento diminui ou pára até que a supersaturação seja recomposta por difusão pelo fluido da solução.

Segundo Tubino (1998), foram individualizadas três estruturas principais que compõem o bandeamento dos geodos de ágatas, os quais influem diretamente no resultado final do processo de tingimento: estruturas macrocristalina, microcristalina granular fina e microcristalina fibrosa.

As estruturas macrocristalinas são formadas por quartzo hialino, tipo cristal de rocha, geralmente bem cristalizado. Quando ocorrem nos geodos aparecem preenchendo a zona central, intercalados de forma concêntrica ou paralela com as bandas da ágata, ou cristalizados em pequenas cavidades distribuídas aleatoriamente ao longo da superfície mássica. Sua espessura pode variar bastante, desde alguns milímetros até preencher quase que completamente o geodo. As peças que apresentam este tipo de estrutura não adquirem coloração com o tratamento químico. Neste tipo específico de bandeamento, em função da existência de poros muito pequenos, quando submetidas ao tratamento térmico, podem sofrer trincas, em função de sua dilatação diferencial, principalmente se estiver preenchendo a parte central de uma chapa de ágata (TUBINO, 1998).

A estrutura microcristalina granular fina é formada por quartzo microcristalino, formando camadas equigranular, heterogranular ou mista, na maioria das vezes bem cristalizado, aparecendo principalmente intercaladas nas formas horizontais e mais raramente nas formas concêntricas. Observadas macroscopicamente podem formar regiões esbranquiçadas semitranslúcidas ou leitosas. As bandas esbranquiçadas semitranslúcidas apresentam um grau de porosidade bastante baixo ou nulo, raramente absorvem as soluções corantes, conferindo às ágatas cores claras quando tingidas (TUBINO, 1998).

A estrutura microcristalina fibrosa é formada por fibras de quartzo alongadas. Geralmente translúcida, ocorre em todos os geodos de ágatas, formando sucessivas bandas concêntricas ou paralelas. Esta estrutura fibrosa pode ser observada na forma de agregados paralelos, subparalelos ou feixes de fibras, maços inclinados, divergentes, na forma de ripas ou folhas agregadas de fibras ou esferulitos com elongação perpendicular ao bandeamento. Apresentando as melhores condições para a absorção de cor, propiciada pela alta porosidade existente entre as fibras de quartzo (TUBINO, 1998).

Esta diversidade de formatos que compõem as bandas, conferem à ágata diferentes graus de porosidade, característica física fundamental para o tratamento químico e formação de zonas descoradas que acabam por aumentar a beleza das chapas de ágatas.

3.3 Beneficiamento da ágata

No beneficiamento, os geodos provenientes do garimpo são inicialmente lavados para a remoção da areia ou argila existente. As rochas são classificadas conforme sua futura utilização. Os geodos de melhor qualidade são exportados em bruto, do restante, parte é separada para a indústria cerâmica como corpos moedores e parte segue às etapas do beneficiamento. Em seguida as peças que serão tratadas são secadas, cortadas com discos de diamante em diversos formatos, de acordo com o melhor aproveitamento das bandas (DNPM, 1998).

Na próxima etapa as peças são lixadas utilizando abrasivos para retirar as imperfeições devidas ao corte. Após o lixamento efetua-se a lavagem e então é efetuada a coloração das peças nas cores características.

O polimento é a etapa final no processo de lapidação. As peças são polidas em rebolos de feltro. O processo de beneficiamento das ágatas pode ser facilmente compreendido pelo fluxograma mostrado na Figura 1 (CARISSIMI, 2001).

Os pedaços de ágata provenientes do corte e fraturamento dos geodos são beneficiados paralelamente para a indústria de bijuterias, joalheria ou como peças ornamentais. As peças são cominuídas por britadores tipo mandíbula para produção de fragmentos de ágatas com tamanhos menores. Então são colocadas em vibradores ou em tambores e roladas para que o atrito produza o desbaste. Após o desbaste as peças são lavadas e tingidas. O polimento dessas peças dá-se de forma semelhante ao desbaste, porém com a adição de um abrasivo à base de pó de sílica. Finalmente as peças são separadas por tamanho e comercializadas. Geralmente este trabalho é realizado por empresas de pequeno porte.

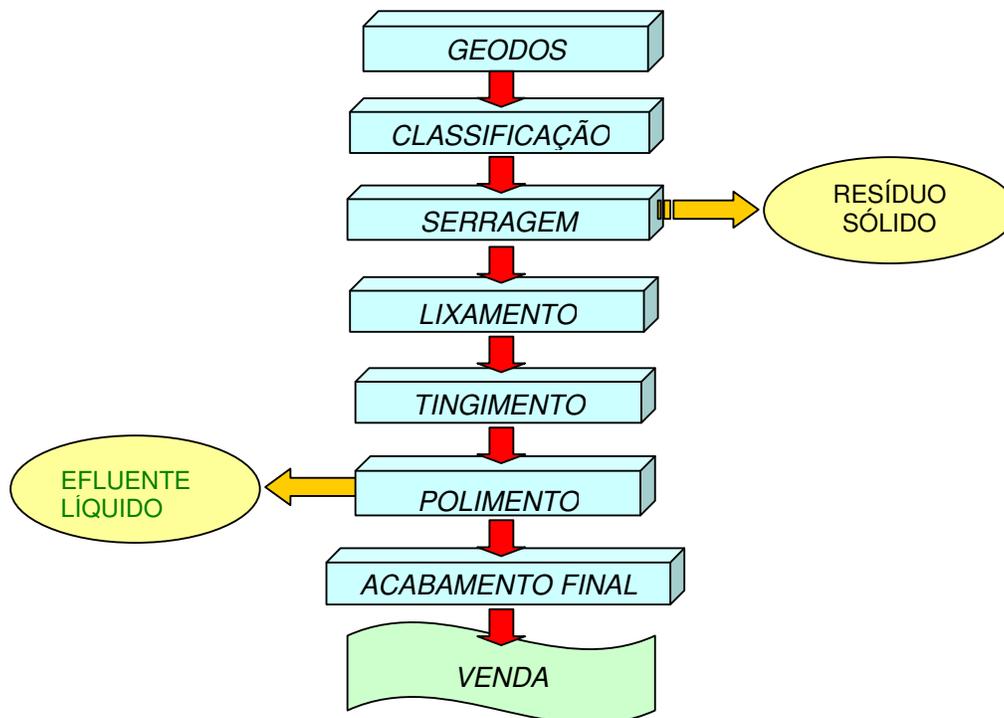


Figura 1: Fluxograma do processo de beneficiamento de chapas de ágata. Fonte: Carissimi (2001)

3.4 Métodos de tingimento de ágatas

Os primeiros conhecimentos úteis para colorir as ágatas foram revelados em 1913 na Alemanha pelo Dr. O.Dreher (KNECHT, 1957).

A ágata colorida artificialmente pode ser fácil e rapidamente identificada por qualquer artesão experiente ou profissional familiarizado com as técnicas de beneficiamento. A coloração da ágata depende da introdução de substâncias coloridas em seus poros ou que se tornem coloridas por efeito de reações químicas posteriores. As ágatas, de um modo geral, são constituídas por finíssimas camadas justapostas de sílica formando camadas ou listas de variados aspectos. Algumas destas listas apresentam baixa porosidade e por isso não apresentam a capacidade de absorver outras substâncias. Os trabalhadores do setor denominam as listas menos porosas da ágata de “duras” e as mais porosas, de fácil coloração de, **moles** (TUBINO, 1998).

Por volta de 1913, alguns garimpeiros alemães observaram, nas jazidas, ágatas coloridas por efeito da ação da luz solar. As partes que estavam fora da terra e, portanto, que recebiam a luz do sol, estavam coloridas de vermelho, semelhante a corniola ou sárdio, e as partes enterradas, preservadas dos efeitos dos raios solares, eram incolores. Essa observação proporcionou a prática de **queimar** as ágatas incolores para torná-las vermelhas.

Em 1845 foi descoberto o método de colorir ágata em azul e em 1853 conseguiu-se a coloração verde (KNECHT, 1957).

A maneira de introduzir a substância que produz a coloração da ágata depende da cor que se deseja obter. No caso em que se deseja conseguir cor permanente, a substância colorante não é introduzida diretamente com a cor pretendida, porém a necessidade de ser provocada uma ou mais reações químicas, que se realizam dentro dos poros da própria ágata.

De forma geral, existem dois passos para colorir as ágatas com cores ditas permanentes. No primeiro momento o sal metálico dissolvido é forçado a penetrar nos poros da ágata, em seguida, executa-se uma ou mais reações para converter a substância incolor em um produto colorido dentro dos poros da ágata.

Porém, o tingimento de ágatas através deste procedimento gera pelo menos dois inconvenientes:

- a) tempo de processamento: para que se execute o tingimento de um lote de peças pode ser necessário um período de duas a cinco semanas entre corte, desbaste, tingimento e polimento;

- b) carga poluente: com a utilização de sais inorgânicos para a coloração das pedras ornamentais forma-se uma alta carga poluidora no efluente que deve ser tratada antes de ser lançada ao corpo receptor.

Atualmente as indústrias do setor vêm utilizando corantes orgânicos que têm uma diversidade de tons e produzem cores vibrantes. Contudo, as cores obtidas com o emprego destes corantes não são duradouras como as proporcionadas pelos óxidos metálicos. As anilinas descoram dentro de pouco tempo sob os efeitos da luz. (CARISSIMI, 2001; KNECHT, 1957).

As cores utilizadas tradicionalmente pelas indústrias para tingir as ágatas, dando-lhes cores estáveis são: o preto, o vermelho, o azul e o verde. O processo de tingimento dessas cores baseia-se no uso de colorantes inorgânicos produzidos por deposição ou reações químicas no interior dos poros das ágatas.

A operação de tingimento inicia-se após o corte ou o desbaste e, raramente, após o polimento. Submeter a amostra ao tingimento, após o polimento, apresenta dois inconvenientes segundo os práticos. O primeiro leva ao entupimento dos poros da ágata, dificultando a penetração dos reagentes, e segundo, ocorre muito fraturamento do material que precisa ser levado ao forno. Assim, tingindo após o corte não se perde o trabalho de desbaste e polimento das pedras quebradas (DNPM, 1998).

3.4.1 Procedimentos de tingimento com corantes inorgânicos

A coloração produzida pelos compostos inorgânicos coloridos dentro dos poros das ágatas depende do nível da penetração da solução que contem o metal e da reação subsequente que irá formar o produto colorido. Tornando necessário, muitas vezes, o aquecimento da solução e um grande tempo de residência das peças nos banhos.

a) Vermelho (corante inorgânico)

Segundo Knecht, (1957) para obter a cor vermelha deve-se mergulhar a peça numa solução forte de nitrato de ferro, que deve ser mantida quente durante muito tempo, geralmente entre uma e quatro semanas, de acordo com a sua espessura. As ágatas de 3mm de espessura requerem uma semana; as de 6mm três semanas e as de 10mm quatro ou mais semanas. Ágatas com mais de 10mm de espessura quase nunca são totalmente coloridas, porque a solução colorante dificilmente penetra além de 5mm a partir de suas faces. Depois

da ágata ter sido tratada na solução colorante, ela deve ser seca com cuidado numa estufa, durante dois ou três dias. A finalidade dessa secagem é eliminar a umidade para evitar que a pedra venha a fraturar durante a **queima**. A pedra ornamental logo após ser retirada da estufa é colocada dentro de uma cápsula cheia de areia fina ou asbestos ou óxido de magnésio em pó. Então a cápsula é tampada e, em seguida, levada à **queima**. A temperatura da cápsula deve ser elevada lentamente até atingir o rubro. A ágata não deve ser retirada de dentro da cápsula a não ser quando estiver completamente fria. Às vezes, a cor desejada não é obtida na primeira tentativa e, quando isso acontece, deve-se repetir o tratamento na solução de nitrato de ferro e **queima**.

O procedimento descrito pelo DNPM, (1998) apresenta algumas variações, no entanto o princípio da reação não é alterado. O material é colocado em uma solução de ácido nítrico, perclorato de ferro e sucata de ferro. As quantidades são muito variáveis de empresa para empresa. O tempo de residência no banho é de seis a quinze dias, se frio, e dois a cinco dias se aquecido. Após a lavagem e secagem as peças são levadas ao forno em temperatura de 150 a 240°C. Algumas ágatas possuem ferro em sua estrutura, o que, após simples aquecimento, faz com que mudem a coloração, adquirindo tons avermelhados. Essa prática é muito usada para acentuar a coloração de tais ágatas.

Os dois procedimentos diferem apenas quanto ao tempo de banho, temperatura de secagem e queima, mantendo o mesmo princípio da reação.



b) Verde (corante inorgânico)

Segundo Knecht (1957), antes de pôr em marcha o processo da coloração de ágata de verde, é aconselhável colocá-la numa solução quente de ácido nítrico, durante dois ou três dias, e em seguida, na água quente por alguns dias, trocando-a algumas vezes para retirar as impurezas de ferro, quando necessário. A cor verde pode ser produzida na ágata por diferentes processos. É comum a aplicação de um banho de solução forte de ácido crômico ou então um banho de solução de dicromato de potássio. Coloca-se a pedra ornamental na solução por oito ou mais dias, de acordo com a sua espessura. Espessura superior a 10mm devem ficar na solução até oito semanas. Depois ela é retirada e colocada num recipiente quente juntamente com um pedaço de carbonato de amônio, onde permanece durante duas semanas. A finalidade

dessa permanência é a de permitir que o gás amoníaco penetre na ágata e provoque um precipitado. Depois que a ágata é retirada da câmara de gás, ela deve ser seca com cuidado numa estufa, durante dois ou três dias. A finalidade dessa secagem é eliminar a umidade para evitar que a pedra venha a fraturar durante a **queima**. Após ser retirada da estufa, é colocada dentro de uma cápsula contendo um material difusor de calor e a seguir levada à **queima**. A temperatura da cápsula deve ser elevada lentamente até atingir o rubro. A ágata não deve ser retirada de dentro da cápsula a não ser quando estiver completamente fria.

No procedimento descrito pelo DNPM, (1998) as peças são colocadas em uma solução de ácido crômico, cloreto de amônio e água, em proporções bastante variáveis, uma das composições mais utilizadas é de 1:1:5. No processo a frio as peças permanecem em solução durante seis à vinte dias, e no processo por aquecimento, entre dois a três dias. Após elas são aquecidas, a uma temperatura de 150 a 300°C, de um a quatro dias.

O procedimento descrito pelo DNPM apresenta o mesmo princípio descrito por Knecht, porem á uma adaptação ás condições da industria local.



c) Azul (corante inorgânico)

Segundo Knecht (1957), pode-se obter duas tonalidades de azul, uma delas pela aplicação de ferrocianeto de potássio, amarelo e a outra pela aplicação do ferrocianeto de potássio, vermelho. A solução a empregar é preparada dissolvendo-se 250 gramas de sal escolhido num litro de água e a ágata é mantida dentro dela por uma ou duas semanas. O banho tem que ser conservado quente, mas não em estado de fervura. Depois desse tratamento coloca-se a ágata dentro da solução de sulfato de ferro pelo tempo de quatro a oito dias, conforme intensidade da cor desejada. Nesse processo não se emprega a **queima**. Para se obter a tonalidade mais escura, adiciona-se algumas gotas de ácido sulfúrico e ácido nítrico. As peças devem ser observadas periodicamente dentro do banho até adquirirem a coloração desejada. As soluções utilizadas na coloração das ágatas podem ser empregadas novamente em outras aplicações, bastando para tanto renovar a água na quantidade evaporada e adicionar mais um pouco de sal na solução enfraquecida.

De acordo com o DNPM, (1998) as pedras são colocadas em solução aquosa de ferrocianeto de potássio. A concentração e o tempo de permanência varia de empresa para empresa. Concentrações de 1:3 e 1:4 são comumente usadas. Tempos variados de seis a

quinze dias são indicados no processo a frio. Algumas indústrias preferem aquecer a solução, para acelerar o processo. Nesse caso, depois de lavadas, as pedras são colocadas em ácido sulfúrico comercial e aquecidas até a fervura, permanecendo assim por um ou dois dias. Depois de retiradas do ácido sulfúrico, as pedras são fervidas em água durante um período de um a três dias.

Embora a rota de formação do complexo químico que produz a cor azul seja um pouco diferente, a base nos dois procedimentos é o cianeto que requer um cuidado especial no manuseio, pois apresenta alto risco a saúde.

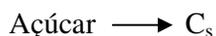


d) Preto

Segundo Knecht (1957), para se obter o preto, coloca-se a pedra bem lavada dentro de um vaso com mel diluído e este é levado ao forno mantido em temperatura moderada para não atingir a ebulição. De tempos em tempos renova-se a água evaporada, mantendo-se esse tratamento durante quinze a vinte dias. Depois a pedra deve ser retirada e bem lavada em água, após este procedimento mergulha-se a pedra em ácido sulfúrico, por pouco tempo e leva-se ao forno. Algumas ágatas se colorem rapidamente, outras requerem 24 horas e algumas não recebem, em absoluto, a cor negra. Após o tratamento a pedra é lavada e passada pelo óleo para disfarçar as fendas.

O processo descrito pelo DNPM, (1998) para se obter o preto consiste em colocar as peças de ágatas em calda grossa de açúcar, geralmente aquecida, durante três a quinze dias, dependendo do grau de aquecimento. Depois de uma lavagem, o material é colocado em ácido sulfúrico comercial também aquecido, de 12 a 96 horas. Finalmente, as peças são fervidas em água ou aquecidas em forno, em temperatura de 150 a 200°C.

Os dois processos descrevem a carbonização da matéria orgânica como princípio da para obtenção da cor preta.



Um processo alternativo, utilizando solução contendo cobalto, foi citado, mas não detalhado, por duas empresas. Os resultados, segundo responsáveis dessas empresas, são bem

melhores. Tal processo, no entanto, é mais caro que aquele em que se utiliza açúcar (DNPM, 1998).

3.4.2 Procedimentos de tingimento com colorantes orgânicos

O processo de tingimento de ágata com colorantes orgânicos são executados em galões de plástico e as colorações mais utilizadas são: verde, rosa, vermelho e roxo. As pedras ficam imersas em uma solução alcoólica do corante por um período de três a cinco dias. Após este período, as pedras são removidas da solução de álcool e lavadas em água (CARISSIMI, 2001).

A seguir relata-se uma descrição resumida das propriedades dos principais corantes utilizados nas indústrias de tingimento de ágatas.

a) Verde

A cor verde é obtida a partir do Verde Brilhante, apresentando índice de cor 4200, massa molar 482,6 g/mol e máxima absorvância ocorrendo em 623nm (ZOLIINGER, 1987).

Os cristais apresentam um brilho dourado. São solúveis em álcool e água produzindo uma solução de coloração verde (MERCK INDEX, 1996).

A concentração da solução alcoólica é de aproximadamente 20g/L e as peças ficam imersas na solução por um período de três dias. Após este período o operador avalia visualmente a cor obtida, podendo retirar as pedras do banho caso tenham atingido a cor desejada ou mantendo as peças imersas por mais alguns dias para que a coloração esteja na tonalidade desejada. Após este procedimento as peças são lavadas e secas à sombra, sem a ação de forças externas. A Figura 2 representa a fórmula estrutural do verde brilhante.

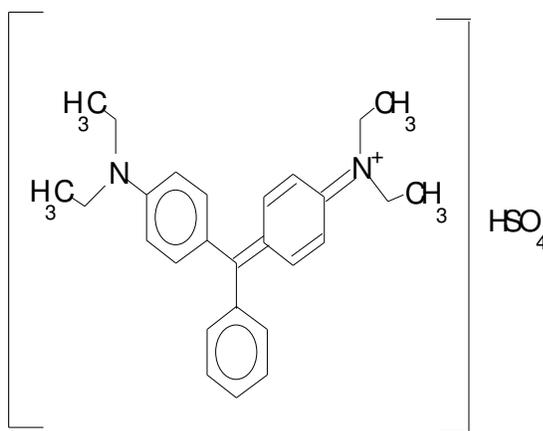


Figura 2: Fórmula estrutural do verde de brilhante.

Outras informações sobre o colorante:

Nome comum: Verde de Malaquita, Verde Brilhante

Outros nomes: Verde Vitória B, Verde Diamante B

C.I número: 4200

C.I. nome: Verde Básico 4

Classe: Triarilmetano

Ionização: Básico

Fórmula empírica: $C_{23}H_{25}N_2Cl$

b) Rosa

A coloração rosa é produzida pela Rodamina B, apresentando um índice de cor de 45170, massa molar 479,0g/mol e um máximo de absorvância no comprimento de onda de 554nm (ZOLLINGER, 1987).

A coloração dos cristais é verde ou violeta fortemente avermelhado, muito solúvel em água com uma cor azul avermelhada, muito solúvel em álcool, levemente solúvel em HCl e NaOH. Apresenta uma forte característica fluorescente (MERCK INDEX, 1996).

A solução corante é preparada na concentração de 20g/L e as peças ficam imersas em torno de três dias. Após este período o operador avalia visualmente a cor obtida, retirando-as caso tenham atingido a cor desejada ou mantendo-as imersas por mais alguns dias até que a coloração esteja na tonalidade requerida. Por conseguinte as peças são lavadas e secas sem a ação de forças externas. A Figura 3 representa a fórmula estrutural do rosa.

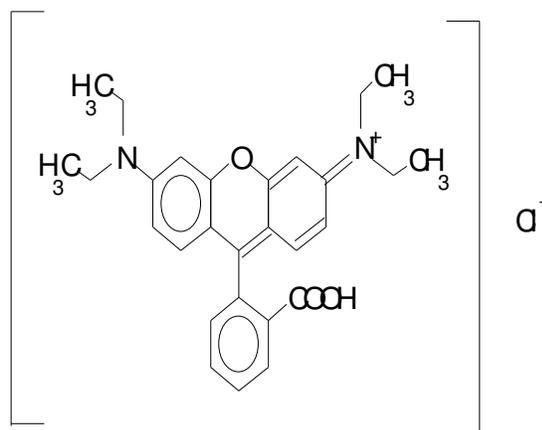


Figura 3: Fórmula estrutural da rodamina B

Outras informações sobre o colorante:

Nome comum: Rodamina B

Outros nomes: Tetraetilrodamina, Basic Violet 10

C.I número: 45170

C.I. nome: Violeta Básico 10

Classe: Rodamina

Ionização: Básico

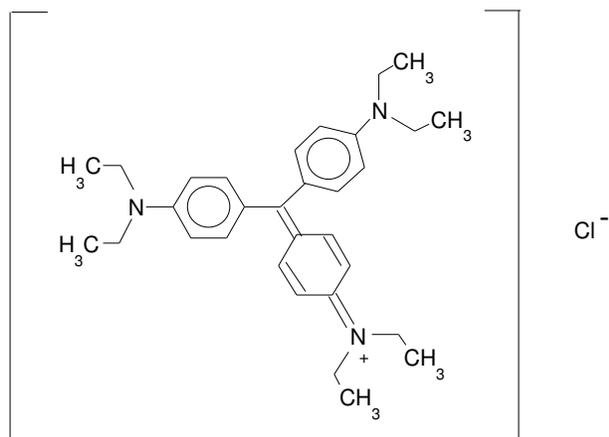
Fórmula empírica: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$

c) Roxo

A coloração roxa é produzida pelo composto cristal violeta, apresentando um índice de cor de 42555, massa molar 408,0g/mol e um máximo de absorvância no comprimento de onda de 585nm (ZOLLINGER, 1987).

Os cristais têm cor verde escuro forte ou esverdeado e pedaços com brilhos metálicos. Solúveis em água, clorofórmio, praticamente insolúveis em éter (MERCK INDEX, 1996).

A solução corante é preparada na concentração de 20g/L e as peças ficam imersas em torno de três dias. Após este período o operador avalia visualmente a cor obtida, podendo retirar as pedras do banho caso tenham atingido a cor desejada ou mantendo as peças imersas por mais alguns dias para que a coloração esteja na tonalidade requerida. Após este procedimento são lavadas e secas sem a ação de forças externas. A Figura 4 representa a fórmula estrutural do roxo



A figura 4: Fórmula estrutural do cristal violeta

Outras informações sobre o corante:

Nome comum: Cristal Violeta

Outros nomes: Metil Violeta 10B, Violeta Genciana

C.I número: 42555

C.I. nome: Violeta Básico 3

Classe: Triarilmetano

Ionização: Básico

Fórmula empírica: C₂₅H₃₀N₃Cl

d) Vermelho Sangue

A coloração vermelha é produzida por uma solução de uma mistura de dois corantes com características básicas. O Violeta Básico 10, comumente conhecido como Rodamina B, suas características já estão descritas na coloração rosa, e o laranja básico. Com índice de cor de 11270 e massa molar 248,71g/mol. O pó apresenta uma cor marrom avermelhada, solubilidade a 15°C: em água 5,5% e em álcool absoluto 4,75%, ligeiramente solúvel em acetona e praticamente insolúvel em benzeno. As quantidades de cada substância que compõem a mistura não foram informadas pela empresa que desenvolveu o produto. A Figura 5 representa a fórmula estrutural do laranja básico (MERCK INDEX, 1996; ANILINAS GAÚCHAS).

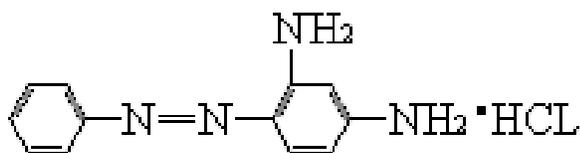


Figura 5: Fórmula estrutural laranja básico

A solução corante é preparada na concentração de 20g/L e as peças ficam imersas em torno de três dias. Após este período o operador avalia visualmente a cor obtida, podendo retirar as pedras do banho caso tenham atingido a cor desejada ou mantendo as peças imersas por mais alguns dias para que a coloração esteja na tonalidade requerida. Após este procedimento são lavadas e secas sem a ação de forças externas.

Apesar da importância econômica do beneficiamento das ágatas para o setor de gemas, não há trabalhos recentes que enfoquem o controle do processo de tingimento por meios analíticos, nem na seleção das amostras a serem tratadas. Todo processo está baseado no conhecimento prático dos operadores. Dentro deste panorama, a colorimetria pode ser usada como uma ferramenta no controle do processo de tingimento, auxiliando os técnicos do setor a melhorar a qualidade das cores podendo proporcionar uma otimização do processo.

3.5 Cor

3.5.1 Colorantes

Os colorantes são caracterizados por sua capacidade de absorver uma fração do espectro eletromagnético que compreende uma faixa de 400 a 700nm. Esta região do espectro corresponde à luz visível.

Os dois grupos de substâncias que apresentam esta capacidade são conhecidos como colorantes inorgânicos e orgânicos. Cada um destes grupos pode ser dividido de acordo com sua origem em naturais e sintéticos. Entretanto, muitos colorantes que inicialmente eram extraídos de origem natural, hoje em dia são produzidos sinteticamente (ZOLLINGER, 1987).

Uma importante diferenciação entre os colorantes é a seguinte: os colorantes são um grupo de substâncias que produzem cores e são formados por corantes e pigmentos. Estes termos são usados indiscriminadamente, sem critérios, considerando os pigmentos como um grupo dos corantes. Idealmente, pigmentos são caracterizados por serem praticamente

insolúveis no meio em que são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados para vários substratos em meio líquido em que são praticamente solúveis (ZOLLINGER, 1987).

A percepção da cor de um colorante é baseada em processos físicos, químicos, fisiológicos e psicológicos. A parte da energia eletromagnética perceptível na forma de luz visível compreende uma faixa de 400 a 700nm de um leque que varia de 10^{16} a 10^{-8} nm (NASSAU, 1983). A luz pode ser completamente absorvida, parcialmente ou totalmente refletida por gases, líquidos ou sólidos, transmitida através de gases, líquidos ou materiais translúcidos. Ao chegar à retina no olho humano, inicia-se uma série de reações químicas que transferem as informações do aparelho visual para o cérebro. Este processo resulta na percepção visual (PETTER, 2003).

Se um objeto reflete toda a luz que chega até ele, o olho humano percebe o branco, por outro lado, se o objeto absorve toda essa energia luminosa, ele é reconhecido como preto. Entretanto, se ele absorve uma fração constante da luz entre 400 a 700nm, o objeto é cinza. Branco preto e cinza são chamadas de cores acromáticas. Em contraste com as cores acromáticas, objetos coloridos apresentam uma ou mais regiões de máxima absorção de energia do espectro eletromagnético na faixa da luz visível (ZOLLINGER, 1987).

A cor do objeto está relacionada à quantidade de energia luminosa que chega até ele e qual a fração desta energia que ele consegue refletir. A luz que atinge um objeto pode ser refletida (de maneira difusa ou especular) espalhada, refratada ou ainda difratada.

3.5.2 Fundamentos da cor

Sob o ponto de vista puramente físico, a produção de cor requer três fatores: uma fonte de luz, um objeto a ser iluminado e um detector foto-sensível.

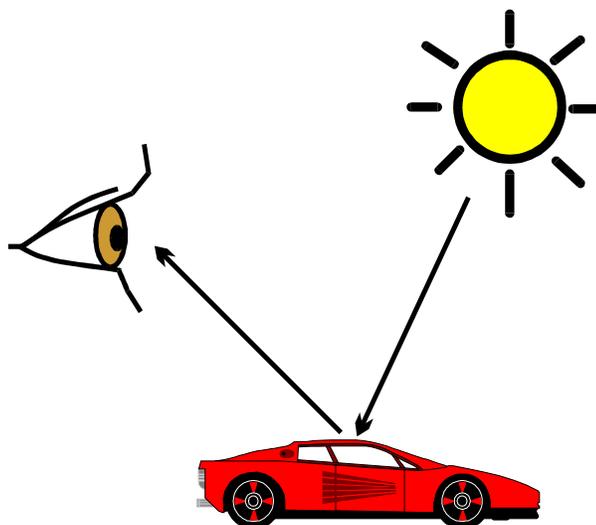


Figura 6: Fonte de luz, objeto iluminado e detector foto-sensível.

A luz visível é uma forma de energia (E), descrita pelo seu comprimento de onda. Os raios luminosos são ondas eletromagnéticas e podem ser definidos por vários parâmetros: (DORDET, 1990).

- freqüência (ν): número de vibrações por segundo;
- período (T): duração de vibração em segundos;
- comprimento de onda (λ): distância de propagação durante um período T .

$$T = 1/\nu \quad (1)$$

$$\lambda = c/\nu \quad (2)$$

$$E = h \cdot \nu \quad (3)$$

onde: $c = 3 \cdot 10^8$ m/s e $h =$ constante de Planck $= 6,63 \cdot 10^{-34}$ joules \cdot s

3.5.3 Sistema óptico humano

O sistema óptico humano é sensível às radiações de λ entre 380 e 780nm. Este intervalo é subdividido em diferentes faixas de estímulo colorido (BILLMEYER; SALTZMAN, 1966), conforme mostrado na tabela 1.

Tabela 1 - Cores detectadas pelo olho humano, na faixa de comprimento de onda visível.

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	COR PERCEBIDA
380 - 436	violeta
436 - 495	Azul
495 - 566	verde
566 - 589	amarelo
589 - 627	laranja
627 - 780	vermelho

Na realidade, o olho humano percebe três diferentes estímulos de cor: vermelho, verde e azul. Estes três estímulos somam-se para determinar as impressões coloridas no cérebro. Assim, qualquer cor pode ser composta pela mistura de vermelho, verde e azul. Este fato foi a base da evolução técnica para a medição de cores (LANGE, 1960).

3.5.4 Fenômenos físicos que ocorrem com a luz

Quando a luz incide sobre um objeto, um ou mais fenômenos físicos podem ocorrer, tais como:

- a) uma parte da radiação sofre uma colisão elástica na superfície, sendo refletida de forma especular. É o que se costuma chamar de brilho;
- b) outra parte atravessa o material, sendo transmitida;
- c) parte é absorvida pelo material, se transformando em calor ou promovendo reações outras químicas;
- d) e parte pode ser espalhada por irregularidades na superfície e/ou heterogeneidades do próprio material.

De acordo com o acabamento da superfície do material, a reflectância pode ir de regular a completamente difusa, como está ilustrado na Figura 7.

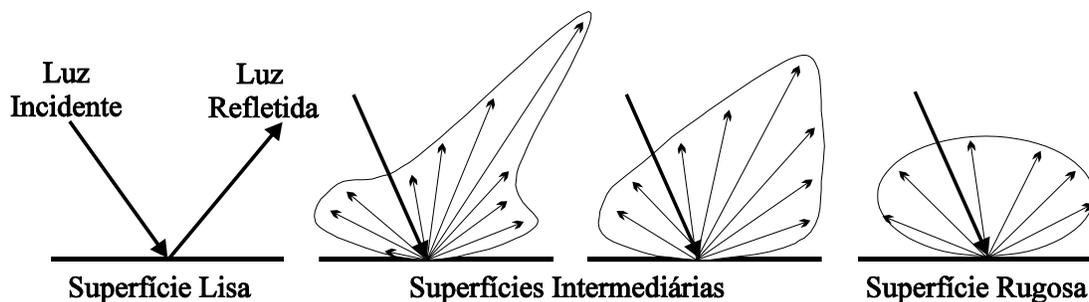


Figura 7: Fenômeno da reflexão da luz em diferentes tipos de superfícies, com o aumento da rugosidade. Fonte: (KINGERY, 1976)

O efeito da luz sobre objetos opacos pode ser avaliado por meio das curvas de reflectâncias, que mostram a fração da luz refletida pelo objeto, em cada comprimento de onda. Os objetos coloridos refletem a energia luminosa que caracteriza a sua cor e absorvendo todo o restante do espectro (BILLMEYER; SALTZMAN, 1966). A Figura 8 mostra os espectros (ou curvas) de reflectâncias de alguns objetos opacos e coloridos.

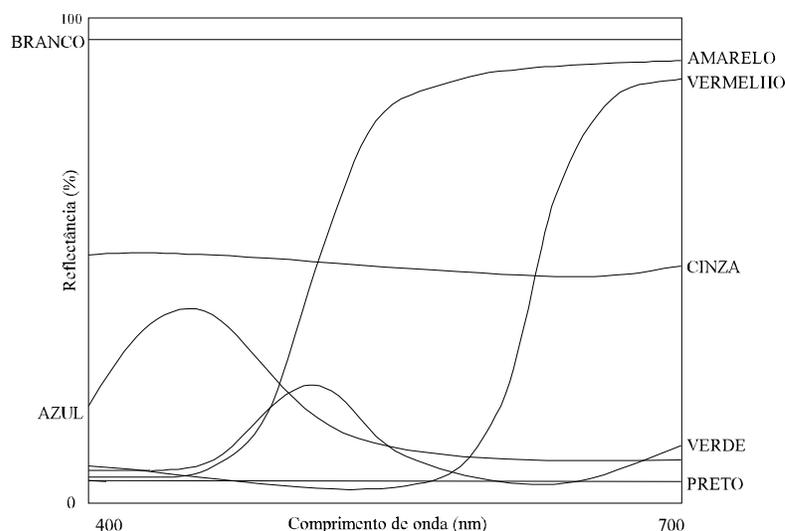


Figura 8: Espectros de reflectâncias de objetos opacos e coloridos, na faixa de comprimento de onda do visível. Fonte: BILLMEYER e SALTZMAN (1966)

3.5.5 Parâmetros colorimétricos

Para o entendimento do fenômeno da cor, três variáveis, ou parâmetros, são importantes: tonalidade, saturação e intensidade (luminosidade). Os três parâmetros são usados de maneiras variadas para definir e medir cores (DORDET, 1990). A tonalidade é um fator da qualidade na cor. Ela permite descrever a cor em termos de comprimento de onda. Exemplo: amarelo, azul, verde, etc. A saturação é a porcentagem de tonalidade presente na

cor, e tem relação com a pureza espectral da cor. A intensidade está relacionada com o brilho, isto é, tonalidade mais clara ou mais escura. Exemplo: azul claro, verde escuro, etc.

A Figura 9 mostra as relações entre os parâmetros tonalidade, saturação e intensidade.

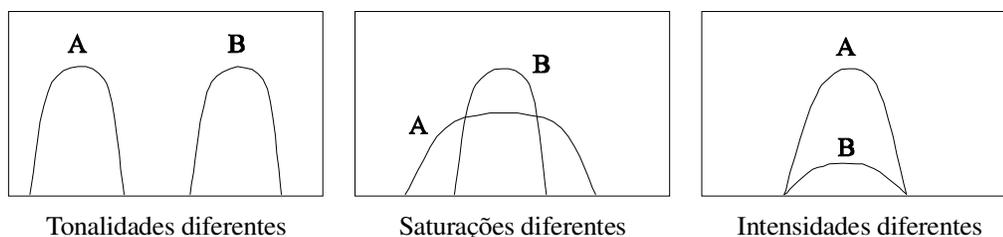


Figura 9: Relação entre os parâmetros tonalidade, saturação e intensidade.

3.5.6 Sistemas de medições de cor.

Um princípio enunciado por Newton (1730) e verificado na prática, afirma que, qualquer cor pode ser igualada pela soma das três cores primárias. Este princípio fundamental é a base sobre a qual se sustenta toda a colorimetria (LOZANO, 1978). As cores primárias são: vermelho (R), verde (G) e azul (B). Matematicamente, de acordo com a primeira lei de Grasmann (1853), que é expressa por:

$$c[C] \equiv r[R] + b[B] + g[G] \quad (4)$$

Onde:

- c** é a potência radiante da cor **C**;
- r** é a potência radiante do vermelho primário [**R**];
- g** é a potência do verde primário [**G**];
- b** é a potência radiante do azul primário [**B**];

Ou seja, a potência radiante r da cor C é equivalente à soma das potências r do vermelho primário [R], b do azul primário [B] e g do verde primário [G]. O essencial desta primeira lei é que existe uma e somente uma combinação de três cores primárias que iguala a percepção de qualquer cor real (LOZANO, 1978).

Conforme citação anterior, três fatores são importantes na percepção da cor: o iluminante, a cor do objeto e o observador. O *Comission International de l'Eclairage* (CIE) define alguns iluminantes padrões. Entre os mais utilizados estão os iluminantes A, B, C e D_{65} .

A Figura 10 corresponde à luz emitida por um corpo escuro a 2.856°K , denominado, iluminante A, simulando as lâmpadas incandescentes. O iluminante B é obtido pela filtragem

do iluminante A, com dois filtros líquidos de espessura de um centímetro, representando a luz direta do sol. O iluminante C representa a luz média do dia e é também obtido por filtragem de A. O iluminante D_{65} , a Figura 11 representa a repartição espectral da luz do dia, correspondendo a uma temperatura de cor de 6.504°K . O iluminante D_{65} pode ser simulado por uma lâmpada de xenônio (KINGERY W et al, 1976).

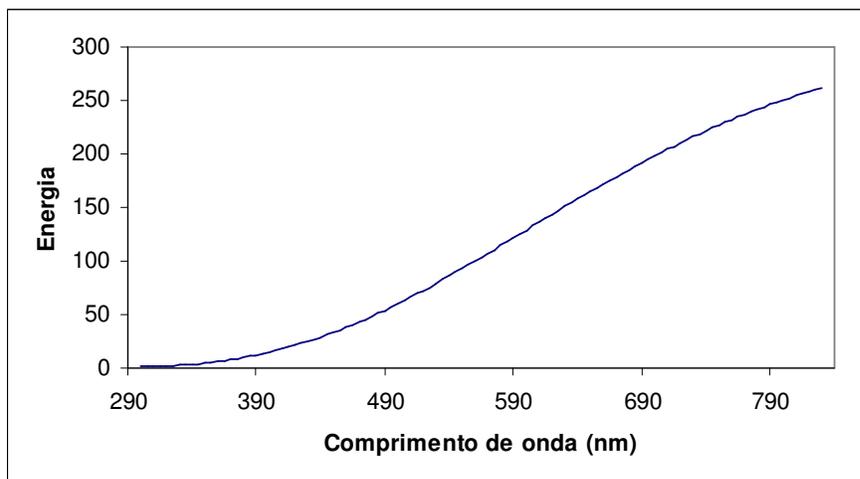


Figura 10: Espectro da distribuição do iluminante padrão A

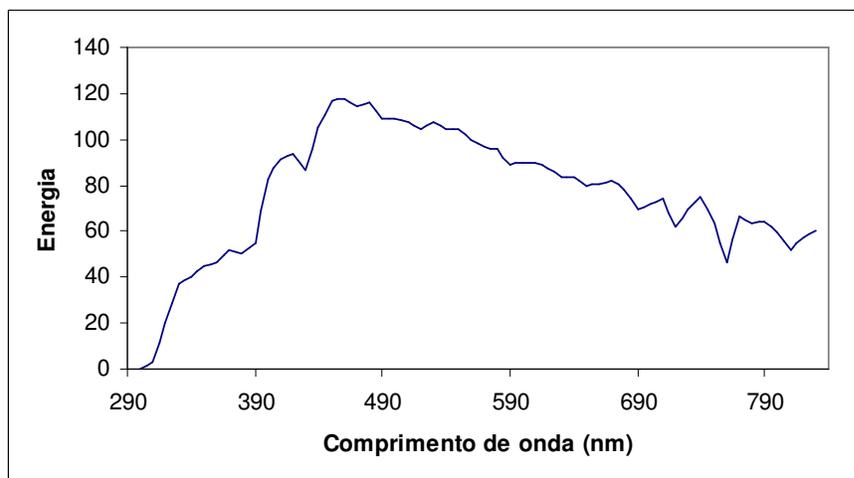


Figura 11: Espectro da distribuição do iluminante padrão D_{65} .

Em cada comprimento de onda a quantidade de luz que chega no observador é obtida por meio da multiplicação da emissão espectral (E) do iluminante pela reflectância (R) do material. A Figura 12 mostra esta relação.



Figura 12: Representa a quantidade de luz que chega ao observador, obtida pela multiplicação de E x R.

As quantidades das três cores primárias presentes em um objeto são chamadas de valores tristimulus da cor do objeto. Assim, os valores tristimulus são definidos como:

$$[R] = \sum ER \cdot r \quad (5)$$

$$[G] = \sum ER \cdot g \quad (6)$$

$$[B] = \sum ER \cdot b \quad (7)$$

Sendo r, g e b as potências radiantes das cores primárias. A faixa de comprimento de onda é de 380 a 780nm, que é a faixa visível do sistema ótico humano.

Um corpo perfeitamente branco não absorve nenhuma radiação no visível (380 – 780nm), enquanto que um corpo colorido apresenta uma variação de reflectância em função do comprimento de onda (KINGERY, 1976).

O sistema *Comission International de l'Eclairage* (CIE), ou Comissão Internacional de Iluminação, criado em 1931, é um dos mais importantes sistemas de medição de cores. Este é baseado no conceito de tricromia aditiva, derivado de experimentos nos quais cores são combinadas pela mistura de três luzes coloridas: vermelho verde e azul, (BILLMEYER; SALTZMAN, 1966). No sistema CIE há diferentes escalas para representação das cores. As mais importantes são: valores tristimulus XYZ, coordenadas de cromaticidade Yxy e CIELab.

A CIE introduziu modificações nos valores de r, g e b para a faixa de comprimentos de onda entre 380 e 780nm, tabelados em intervalos de 5nm, identificando-os, respectivamente, como funções x, y e z. As funções x, y e z corrigem os valores de r, g e b que para certas formulações seriam negativos.

Assim, os valores tristimulus X, Y e Z são obtidos através de:

$$[X] = \sum ER \cdot x \quad (8)$$

$$[Y] = \sum ER \cdot y \quad (9)$$

$$[Z] = \sum ER \cdot z \quad (10)$$

A cromaticidade de um objeto é a qualidade de sua cor. As coordenadas de cromaticidade x , y e z são obtidas dos valores tristímulos, conforme equações abaixo (BILLMEYER, 1966):

$$x = X / (X + Y + Z) \quad (11)$$

$$y = Y / (X + Y + Z) \quad (12)$$

$$z = Z / (X + Y + Z) \quad (13)$$

Considerando que a soma destas coordenadas é igual a 1, apenas duas coordenadas (geralmente x e y) são suficientes para descrever a cromaticidade de uma cor. Um dos valores tristímulos (geralmente Y) deve ser, também, especificado (BILLMEYER; SALTZMAN, 1966). No diagrama de cromaticidade, Figura 13, uma cor será caracterizada por x e y quanto a sua tonalidade e saturação. O valor Y (que sai do plano x , y) permite quantificar a intensidade luminosa de um objeto (BILLMEYER; SALTZMAN, 1966).

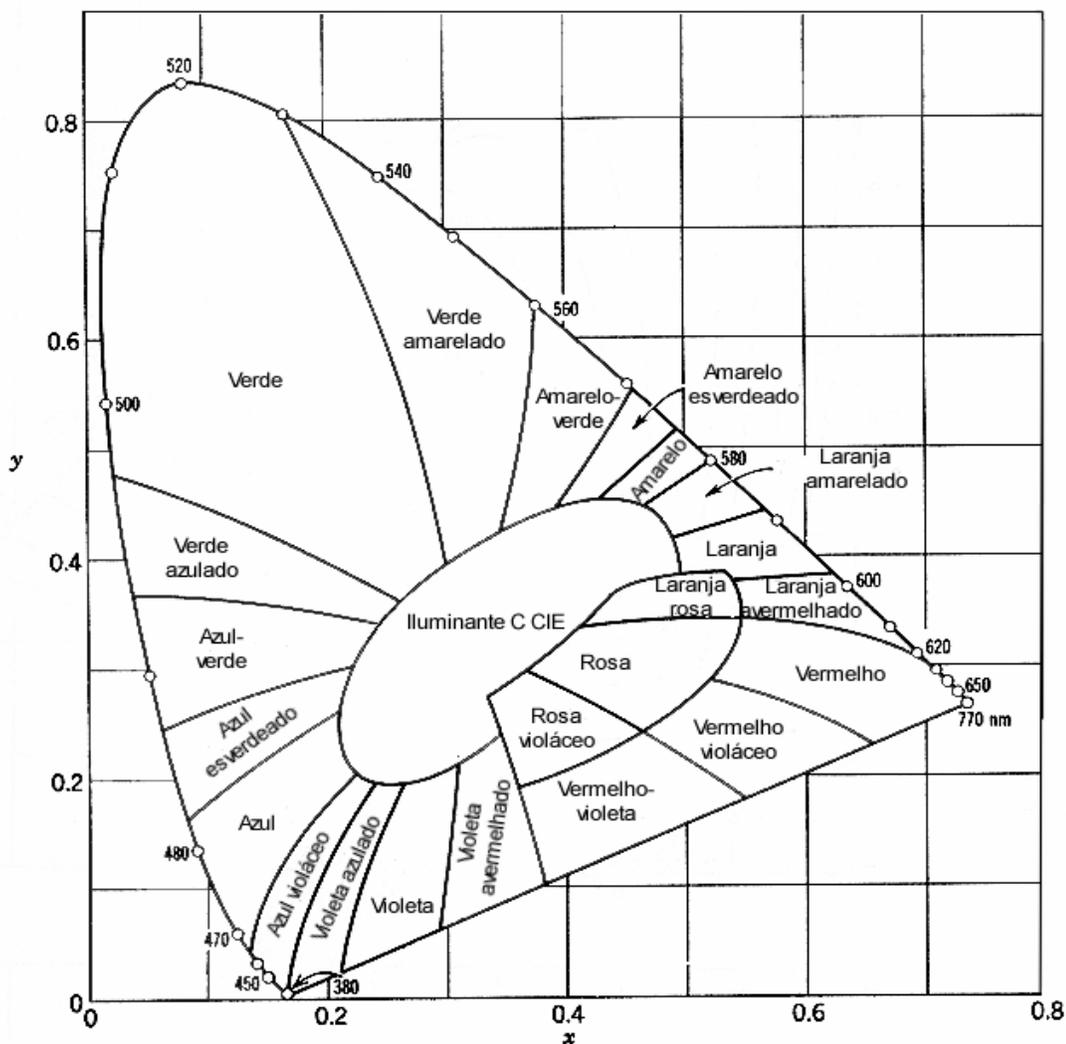


Figura 13: Diagrama de cromaticidade

O sistema CIELAB foi desenvolvido por Judd e Hunter e padronizado na reunião da CIE, em 1976. Na prática, é o modelo mais amplamente utilizado, pois ele consegue resolver uma das maiores dificuldades do espaço colorimétrico original Yxy em que a mesma distância de x e y sobre o diagrama da cromaticidade não corresponde a mesma percepção das diferenças de cor. As coordenadas L^* , a^* , e b^* são relacionáveis com os valores tristímulos X , Y e Z . Nele, o parâmetro L^* mede a luminosidade que varia de 100, para o branco nominal, a zero, para o preto, de uma maneira aproximadamente igual como o olho humano poderia avaliar. O parâmetro a^* varia de positivo a negativo: quanto mais positivo mais vermelha é a cor e, quanto mais negativo, mais verde é a cor. Se o parâmetro for zero, a cor é cinza. O parâmetro b^* também varia de positivo a negativo: quanto mais positivo mais amarelada é a

cor e, quanto mais negativo, mais azulada é a cor. Se for zero, a cor é acinzentada (HUNTERLAB, 1996). As relações das coordenadas L^* , a^* e b^* com X Y Z são:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (14)$$

$$a^* = 500 ((X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}) \quad (15)$$

$$b^* = 200 ((Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}) \quad (16)$$

onde X_n , Y_n e Z_n correspondem ao branco nominal.

A Figura 14 é a representação visual da cor do sólido do sistema CIELAB.

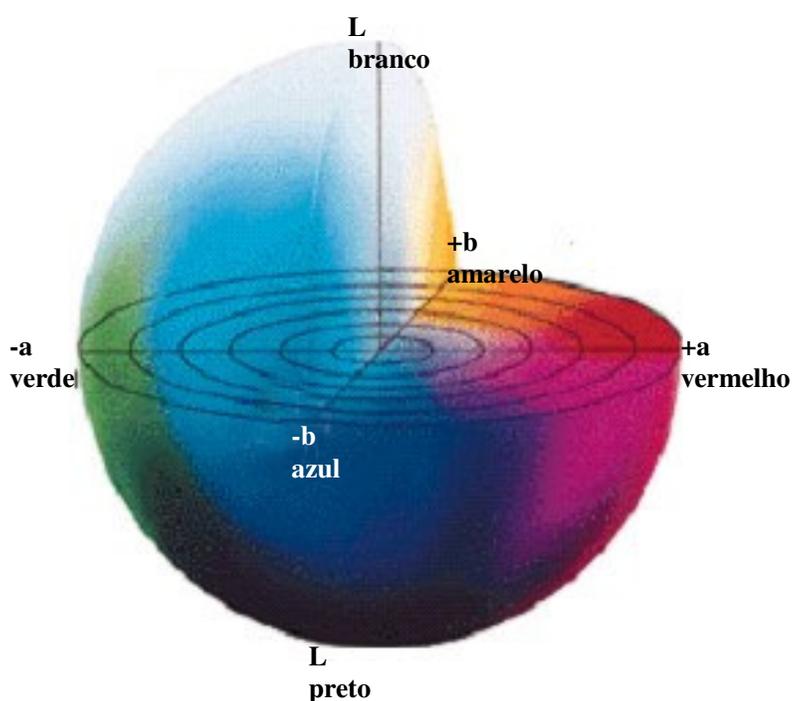


Figura 14: Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$ (MINOLTA 1994).

A Figura 15 representa o sólido seccionado horizontalmente com o valor de L^* constante.

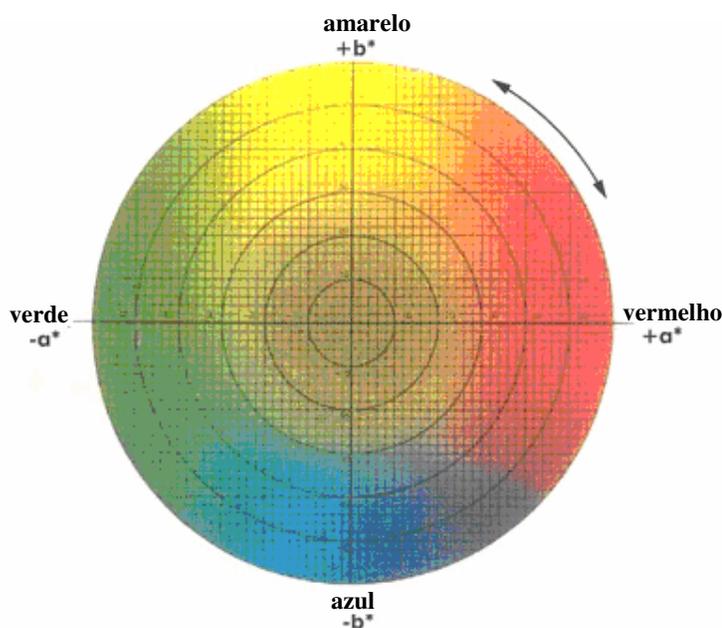


Figura 15: Diagrama de cromaticidade representando o sólido seccionado com L^* constante (Minolta 1994).

Minuciosas diferenças de cor entre duas amostras podem ser facilmente identificadas por um observador treinado. No entanto, quando se necessita transcrever estas diferenças de cor de maneira compreensível e com certa exatidão surgem problemas de interpretação. A colorimetria diferencial é uma ferramenta que pode ajudar a resolver este problema. Ela transforma as diferenças colorimétricas em números facilmente interpretáveis.

Utilizando a equação matemática do ΔE^*_{ab} (17) que relaciona os valores de L^* , a^* e b^* pode-se avaliar quanto uma cor difere da outra.

$$\Delta E^*_{ab} = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (17)$$

onde:

$$\Delta L^* = (L_1 - L_2) \quad (18)$$

$$\Delta a^* = (a_1 - a_2) \quad (19)$$

$$\Delta b^* = (b_1 - b_2) \quad (20)$$

O ΔE^*_{ab} permite que se avaliem diferenças de percepções também entre observadores. Na tabela abaixo se observa uma classificação utilizada na indústria de tintas de impressão para controle de qualidade. Tintas que tenham um ΔE^*_{ab} acima do limite esperado são

classificadas como cores diferentes. Por exemplo, cores que tenham entre si um ΔE^*_{ab} de 1,5 para os observadores são cores que podem ser distinguidas como cores diferentes (Hunterlab, 1996).

Tabela 2 - Exemplo de tolerância na indústria de tintas de impressão

Diferenças (ΔE^*_{ab})		Classificação
De	até	
0	0,2	Imperceptível
0,2	0,5	Muito pequena
0,5	1,5	Pequena
1,5	3	Distinguível
3	6	Facilmente distinguível
+ 6		Muito grande

Fonte: Norma DIN 6174

O objetivo da colorimetria diferencial é prover um modelo quantitativo de percepções das diferenças de cores que concordem bem com a percepção visual das diferenças de cores de uma média de observadores sob condições padronizadas.

Neste trabalho a colorimetria diferencial será aplicada para avaliar as mudanças que ocorrem nas cores das chapas de ágatas coloridas artificialmente, por efeito da luz natural e/ou artificial, utilizando o sistema colorimétrico CIELAB. Os parâmetros colorimétricos (L^* , a^* e b^*) representam a cor por valores numéricos, proporcionando uma avaliação quantitativa da fotodegradação.

3.5.7 Aplicações industriais e pesquisas da colorimetria

A cor é um assunto que envolve percepções e interpretações subjetivas, podendo-se definir uma mesma cor utilizando referências e experiências pessoais, por meio de vários vocábulos diferentes.

Vários pesquisadores, no passado, desenvolveram métodos que representam a cor por meio de fórmulas complexas que quantificam e expressam a cor numericamente, permitindo a qualquer pessoa uma comunicação fácil e exata da cor.

Com o avanço tecnológico, a indústria tem introduzido a colorimetria nos processos produtivos com o intuito de otimizar custos e processos, controlar a qualidade dos produtos e identificar falhas nas manufaturas que envolvem produção de cor. A tecnologia mineral é um ramo onde a colorimetria vem sendo difundida atualmente, sendo utilizada para prever, de certa forma, a capacidade de recuperação e/ou composição dos minérios.

Também na pesquisa aplicada a colorimetria tem se destacado como uma ótima ferramenta de estudo, ajudando a desenvolver metodologias que, em um futuro próximo, poderão agregar agilidade e confiabilidade a diversos processos tecnológicos, como no caso da coloração das ágatas.

No quadro abaixo estão catalogadas algumas aplicações colorimétricas que podem dar uma idéia da versatilidade destes procedimentos.

Tabela 3 - Aplicações industriais e pesquisas da colorimetria

Autor/Ano	Título	Aplicação
Spitzer, D. (1996)	A novel approach to color matchinig of automotive coatings	Formulação da cor exata para consertos de pinturas automotivas evitando as sobras e as diferenças de tonalidade.
Bacci, L. (1997)	Two methods for the analysis of colorimetric components applied to plant stress monitoring.	Avaliação da coloração das folhas das plantas para determinação do nível inicial de stress.
Louka, N. (2000)	A novel colorimetry analisys used to compare different drying fish processes	Comparação de processos de desidratação de peixes por análise de imagem, colorimétricas e sensoriais.
Gliese, R. (2003)	Medição espectrofotométrica de polpas de caulim visando o processo de beneficiamento	Medição do espectro de reflectância da polpa de caulim na linha de produção.
Tücks, A. (2004)	The photochromic effect of bismuth vanadate pigments. Part I: Synthesis, Characterizations and lightfastness of pigment coatings	Utilização de medidas colorimétricas para descrição quantitativa do fotocromismo (trocas reversivas das propriedades de absorção dos materiais devido a influencia de radiação)
Gámiz, E.(2004)	Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins.	Utilização da colorimetria para prever os contaminantes e suas quantidades nos minérios de caulim, bem como sua influência nos parâmetros colorimétricos. Principalmente a alvura que é determinante para estabelecer a qualidade dos caulins.

Continuação da tabela 3.3

Autor	Título	Aplicação
Meléndez-Martínez, A.J. (2005)	Correlation between visual and instrumental colour measurements of orange juice dilutions: effect of the background	Utilização da colorimetria para estimar a concentração de carotenóides no suco de laranja, servindo como parâmetro de qualidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta das Amostras

As ágatas foram obtidas em uma típica fábrica de beneficiamento de ágatas localizada no Município de Soledade – RS. Apresentavam-se na forma de chapas com diâmetro médio de 12cm e espessura de 6mm. Foram escolhidas três chapas de cada cor, verde inorgânico, azul inorgânico, vermelho inorgânico, preto, verde orgânico, rosa orgânico, roxo orgânico e vermelho orgânico. As ágatas foram coletadas logo após o processo de tingimento, embaladas em sacos de papel e mantidas em uma caixa fechada para proteção contra a luz. As pedras foram assim mantidas até o início dos experimentos considerando os diferentes ambientes de exposição.

Os grupos das chapas de ágatas foram numeradas, seguindo a seguinte ordem:

Tabela 4 - Ordem das amostras distribuídas nos tratamentos.

COR DAS ÁGATAS		AMBIENTES DE EXPOSIÇÃO		
		escuro	doméstico	ao ar livre
Orgânicos	Verde orgânico (verde brilhante)	1.1	1.2	1.3
	Rosa orgânico (rodamina B)	2.1	2.2	2.3
	Vermelho orgânico (rodamina B/laranja básico)	3.1	3.2	3.3
	Roxo Orgânico (cristal violeta)	4.1	4.2	4.3
Inorgânicos	Preto (açúcar/ácido sulfúrico)	5.1	5.2	5.3
	Azul Inorgânico (cianeto de potássio)	6.1	6.2	6.3
	Vermelho Inorgânico (óxido de ferro)	7.1	7.2	7.3
	Verde Inorgânico (óxido de cromo)	8.1	8.2	8.3

4.2. Experimentos de Perda de Cor

As chapas de ágatas foram divididas em três grupos, cada grupo com um tipo distinto de exposição.

O primeiro grupo foi mantido em ambiente escuro. As pedras foram mantidas em uma caixa, protegidas da luz natural e artificial durante todo o período da investigação. Recebiam somente alguma luminosidade artificial no momento em que se realizavam as leituras. O segundo grupo foi acondicionado em um ambiente onde houvesse incidência da luminosidade

natural e artificial, simulando o interior de uma residência. O terceiro grupo foi exposto a uma condição climatológica mais agressiva. As chapas de ágatas foram mantidas ao ar livre, recebendo diretamente a ação do solo, chuva e todo o tipo de variação climatológica.

O período de monitoramento cobriu 30 semanas, de agosto de 2004 a março de 2005. As medidas colorimétricas foram tomadas na mesma posição em cada chapa de ágatas. Foram confeccionadas máscaras para fixar a chapa de ágata e manter a localização dos pontos analisados constantes, como ilustra a Figura 16. Cada amostra teve três pontos de leitura que originaram valores médios. Procurou-se manter os locais de análises na mesma banda cristalográfica, para melhorar a reprodutibilidade dos resultados.



Figura 16: Máscara fixadora da chapa de ágata

4.3. Medidas colorimétricas

As leituras foram executadas por um espectrofotômetro MINOLTA CM-2600d, com esfera de integração associada a um filtro ultravioleta. Foi usado como iluminante o D_{65} , que representa a repartição espectral da luz do dia. A captação da reflectância simulou um observador a 10° . A calibração do aparelho foi executada no início de cada análise, tendo dois pontos de referência, o zero e o branco padrão. A partir do espectro de reflectância da amostra, pode-se obter os parâmetros colorimétricos L^* a^* b^* determinados pela *Comission International de l'Eclairage* (CIE, 1986). Esses parâmetros são coordenados de em diagrama tridimensional (Figura 17). O encontro dos três eixos sobre um ponto do diagrama define uma cor específica.

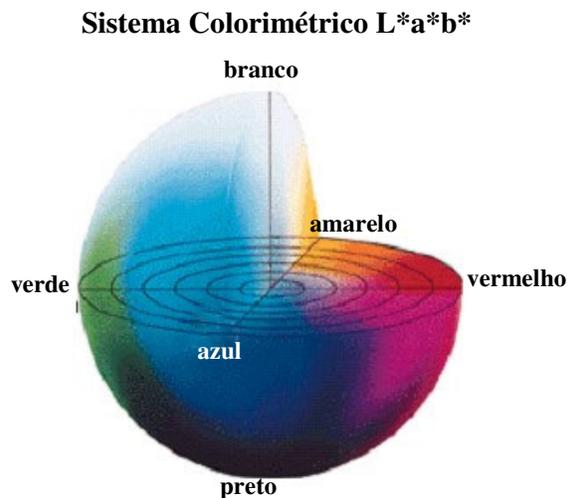


Figura 17 –Representação colorimétrica do espaço CIE L* a* b (MINOLTA, 1994).

As chapas de ágatas foram retiradas dos locais de exposição e limpas com o auxílio de um pincel de cerdas macias. Depois da limpeza, cada amostra era colocada em sua máscara, que apresentava o formato característico do geodo. Então, agrupavam-se as amostras em ordem de análise, mantendo-as protegidas da luz por uma cobertura de papel alumínio, enquanto se realizava a calibração do espectrofotômetro.

Decorrida a calibração do aparelho, posicionava-se a janela de leitura de tamanho médio (um centímetro de diâmetro) sobre a janela da máscara também com um centímetro de diâmetro, que especificava a região da ágata onde seria medido o espectro de reflectância. Na parte superior do instrumento existe uma abertura que serve para visualizar a área em análise, onde se observam as condições de limpeza do local para evitar que houvesse modificações no espectro de reflectância devido a contaminações macroscópicas. Então se dispara um feixe de luz através de um botão ao lado direito do corpo do instrumento que irá incidir sobre a superfície da pedra ornamental, sendo parte absorvida e parte refletida. A quantidade de luz refletida é absorvida por um sensor espectral que consiste em um conjunto de células capazes de medir a luz em cada comprimento de onda com alta capacidade de resolução. Este procedimento repetia-se três vezes em cada chapa de ágata.

O tratamento foi executado durante trinta semanas, com leituras em um intervalo de tempo de sete dias. Após os procedimentos analíticos, os dados ficavam retidos na memória do aparelho, armazenadas no programa e descarregadas num software específico que trabalha os dados no sistema CIELAB.

As diferenças de cor foram medidas pelo parâmetro ΔE^*_{ab} , que foi calculado pela distância Euclidiana entre dois pontos em um espaço tridimensional definidos pelos

parâmetros L^* , a^* e b^* . Matematicamente, o parâmetro colorimétrico ΔE^*_{ab} pode ser descrito pela equação abaixo:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (21)$$

Onde os valores ΔL^* , Δa^* e Δb^* foram calculados pelas diferenças de valores medidos na primeira e última leitura durante as 30 semanas observação. A Tabela 3.2 mostra a classificação usada pela indústria de tintas em relação a valores de ΔE^*_{ab} em termos de percepção do olho humano e adotado neste trabalho como parâmetro comparativo. Como já referido, diferenças de cor de duas amostras justapostas podem ser distinguidas em valores de ΔE^*_{ab} acima de 0,2-0,5 (DIN 6174, 1979).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise dos resultados dos corantes orgânicos

a) Verde Orgânico

A Tabela 5 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor verde orgânico e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 18 apresenta a foto das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 19, 20, 21 e 22 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

Para o verde orgânico no ambiente escuro, onde as amostras de ágatas permaneceram protegidas da luminosidade, a cor manteve-se estável ao longo dos testes. Como consequência, os valores de L^* , a^* e b^* ficaram praticamente inalterados nas 30 semanas de exposição. O L^* apresentou inicialmente um valor de 10,7 e finalizou o experimento em 11,9. Para o a^* o valor inicial foi de -14,0 e após 30 semanas de tratamento não ultrapassou o valor de -14,5. Para o b^* a análise colorimétrica detectou um valor de -15,2 na semana 0 e -15,3 na semana 30. Como consequência, o ΔE^*_{ab} que quantifica a diferença da cor permaneceu abaixo de 2.

No ambiente doméstico, o verde orgânico teve sua cor original bastante modificada pelos efeitos da luminosidade, salientando as bandas cristalográficas. Este ambiente produziu um aumento significativo nos valores do L^* que na semana 0 apresentou inicialmente o valor de 15,6 e após as 30 semanas de exposição o resultado de L^* atingiu 35,4. O a^* teve seu caráter verde fortemente diminuído, partindo de -14,5 e finalizando os testes com -7,6. O b^* , da mesma forma teve o seu caráter azul reduzido partindo de -13,1 e atingindo no final do experimento o valor de -3,2. Os valores do ΔE^*_{ab} aumentaram a taxa constante, apresentando resultados acima de 20 após a 27^a semana.

Na exposição ao ar livre, todos os parâmetros colorimétricos foram afetados de forma drástica, o valor de L^* iniciou 14,3 e finalizou 48,8. O a^* perdeu seu caráter verde passando de -14,4 para 2,2. O parâmetro b^* , da mesma forma, deixou de representar a cor azul partindo inicialmente de -17,2 e finalizando o experimento com o valor de 1,6. O ΔE^*_{ab} , teve uma rápida elevação nas 4 primeiras semanas até atingir o valor de 40,5 mantendo-se constante até o final do experimento.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros L*, a*, b* e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com verde orgânico e tratada nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

	Tratamentos											
	Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
0	10,70	-14,03	-15,18	0,00	15,60	-14,54	-13,11	0,00	14,34	-14,38	-17,20	0,00
1	11,14	-13,25	-14,77	0,98	18,94	-12,77	-14,22	3,93	30,89	-4,82	-7,92	21,25
2	11,29	-13,21	-14,71	1,11	20,34	-11,72	-13,90	5,56	36,16	-2,14	-4,13	28,22
3	10,23	-11,86	-14,84	2,24	16,76	-10,79	-9,43	5,38	37,14	0,23	3,72	34,22
4	10,87	-13,72	-14,92	0,43	21,10	-10,36	-11,48	7,10	41,78	3,47	6,63	40,49
5	11,28	-14,19	-14,69	0,77	23,29	-10,08	-12,70	8,90	46,24	0,10	-1,48	38,40
6	11,22	-13,71	-15,26	0,61	23,71	-10,02	-12,39	9,31	41,15	2,02	4,36	38,11
7	10,91	-12,93	-15,24	1,12	22,35	-9,83	-11,05	8,48	41,38	3,51	9,16	41,79
8	10,83	-12,85	-15,35	1,20	21,08	-10,37	-10,11	7,51	42,31	3,37	9,66	42,65
9	11,22	-13,55	-14,89	0,76	25,66	-9,70	-11,61	11,26	42,96	3,56	9,87	43,29
10	11,27	-14,35	-14,81	0,76	26,92	-9,89	-12,15	12,27	45,03	0,91	3,03	39,81
11	10,67	-12,86	-15,34	1,19	25,50	-9,65	-11,51	11,15	42,81	3,54	11,03	43,92
12	10,97	-13,60	-15,07	0,52	28,41	-9,90	-10,93	13,80	43,93	3,39	7,47	42,42
13	11,81	-14,91	-14,74	1,48	28,68	-10,04	-10,02	14,17	43,65	3,61	7,86	42,55
14	11,46	-13,60	-15,74	1,04	26,57	-9,74	-9,81	12,42	43,88	3,54	9,49	43,67
15	11,60	-13,97	-15,73	1,06	26,62	-9,50	-9,61	12,61	43,30	3,58	9,96	43,57
16	11,34	-13,75	-15,65	0,84	27,38	-9,45	-9,85	13,23	43,65	3,75	10,61	44,29
17	11,78	-14,27	-15,61	1,19	30,16	-10,15	-9,75	15,57	52,73	-0,69	-1,17	43,80
18	11,78	-14,88	-15,39	1,40	30,28	-9,55	-9,38	15,95	48,43	0,79	0,72	41,40
19	11,58	-13,86	-15,63	1,01	27,89	-9,30	-8,79	14,04	46,08	3,61	8,83	44,82
20	11,79	-14,27	-15,48	1,16	30,73	-9,33	-8,47	16,66	54,80	-1,30	-2,62	44,95
21	12,00	-15,03	-15,14	1,64	31,70	-9,31	-9,02	17,41	46,47	3,10	5,16	42,86
22	11,74	-14,25	-15,22	1,07	31,94	-9,15	-8,16	17,90	47,12	3,03	4,50	43,00
23	11,89	-14,56	-15,09	1,33	32,32	-9,04	-6,75	18,75	50,28	1,23	1,23	43,57
24	12,04	-14,86	-14,95	1,59	32,70	-8,92	-5,34	19,60	53,44	-0,58	-2,03	44,15
25	12,07	-14,93	-15,14	1,65	32,99	-8,67	-6,17	19,65	50,24	1,29	2,70	44,34
26	12,09	-14,99	-15,34	1,70	33,29	-8,42	-7,01	19,69	47,03	3,15	7,42	44,52
27	11,88	-14,54	-15,33	1,35	33,66	-8,18	-6,07	20,41	47,31	2,98	5,90	43,86
28	11,67	-14,08	-15,33	0,99	34,03	-7,95	-5,14	21,13	47,58	2,82	4,38	43,20
29	11,81	-14,31	-15,32	1,17	34,71	-7,76	-4,16	22,17	48,20	2,52	2,98	42,91
30	11,94	-14,55	-15,31	1,35	35,38	-7,57	-3,17	23,21	48,81	2,21	1,58	42,62



Figura 18: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.

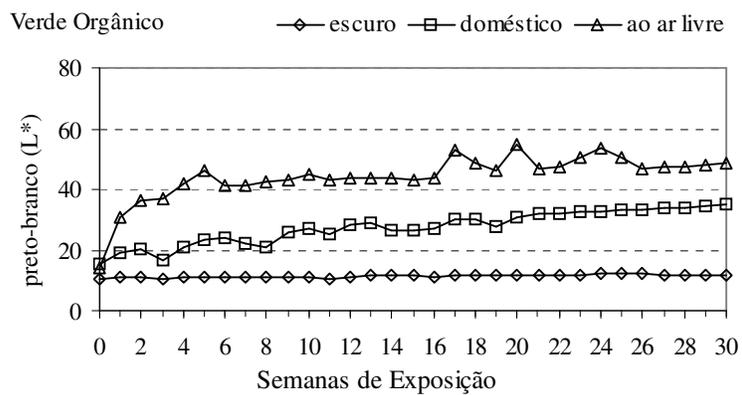


Figura 19: Representação do comportamento do L* da cor verde orgânico.

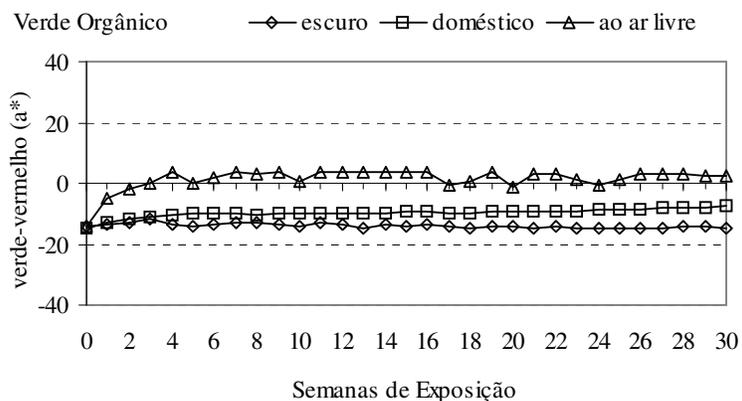


Figura 20: Representação do comportamento do a* da cor verde orgânico.

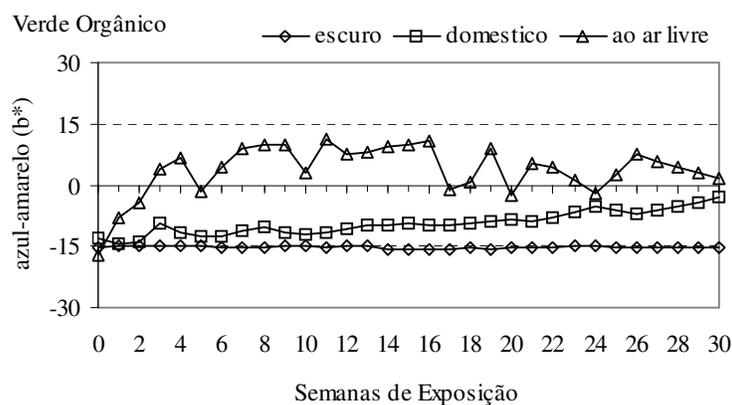


Figura 21: Representação do comportamento do b* da cor verde orgânico.

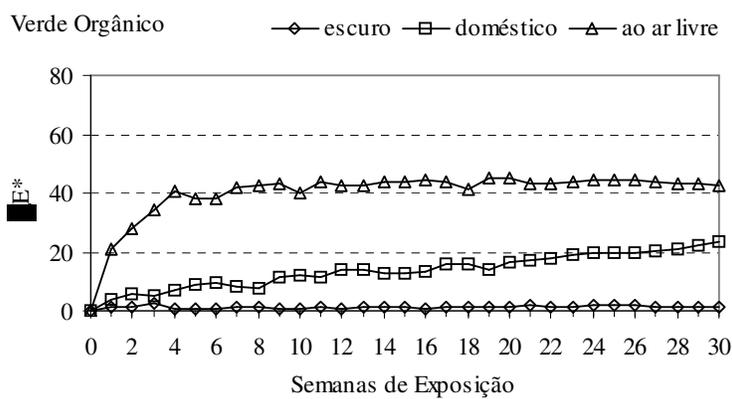


Figura 22: Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor verde orgânico.

b) Rosa Orgânico

A Tabela 6 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor rosa orgânico e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 23 apresenta uma foto do estado final das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 24, 25, 26 e 27 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

No ambiente escuro, onde há ausência de luz, não houve mudanças significativas nos valores de L^* , a^* e b^* e ΔE^*_{ab} . O L^* medido inicialmente foi de 13,0 e após as 30 semanas de exposição passou a valer 15,9. O a^* que na semana 0 era de 32,8 ao final do tratamento estava em 35,9. O b^* iniciou em -13,2 e finalizou os experimentos com o valor de -12,5. O ΔE^*_{ab} apresentou uma leve modificação com um valor final de 4,3.

No ambiente doméstico, com luminosidade intermediária, a cor rosa foi bastante clarificada. O valor de L^* inicialmente fixou-se em 11,5, e após 30 semanas de tratamento, atingiu o valor de 40,1. O a^* teve seu componente vermelho reduzido praticamente pela metade, iniciando em 31,9 e finalizando na 30ª semana com o valor de 14,1. O b^* não foi modificado fortemente. Inicialmente apresentou um valor de -13,9 e ao final dos testes passou a valer -10,0. Já o ΔE^*_{ab} demonstra que a cor foi bastante modificada, apresentando uma diferença de 33,9. Também observou-se um descolorimento mais acentuado na região central da amostra produzindo uma mancha clara, provavelmente devido a baixa penetração do corante naquela região.

No tratamento ao ar livre, a cor foi totalmente degradada. Os valores dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* após as 30 semanas se igualaram aos valores da pedra bruta. O L^* apresentava um valor de 10,9 na semana 0 que foi convertido a 57,6 na semana 30. O valor de a^* iniciou em 33,5 e finalizou em 0,0. O b^* iniciou com -13,0 e finalizou com -3,9. O ΔE^*_{ab} , teve uma forte ascensão até a semana 13 onde o valor fixou-se em 47,9 mantendo-se constante até o final do experimento.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros L*, a*, b* e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com rosa orgânico e tratada nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

		Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
Semanas de Exposição	0	12,98	32,82	-13,24	0,00	11,53	31,94	-13,92	0,00	10,88	33,52	-13,02	0,00
	1	14,22	31,35	-12,53	2,05	14,01	31,51	-10,40	4,33	15,84	31,07	-6,39	8,63
	2	13,81	31,11	-12,86	1,94	16,15	32,28	-9,66	6,29	23,25	25,42	-6,19	16,28
	3	13,05	31,36	-12,58	1,61	10,17	27,31	-9,85	6,31	17,35	26,34	-4,62	12,81
	4	13,54	32,26	-12,88	0,87	15,86	30,63	-9,38	6,41	24,22	22,63	-9,34	17,60
	5	14,42	33,32	-13,04	1,54	20,60	30,22	-7,69	11,14	46,10	12,24	-12,01	41,16
	6	14,52	33,24	-12,51	1,75	21,78	28,47	-8,23	12,22	26,34	28,07	-8,63	16,96
	7	14,23	32,63	-12,32	1,56	18,12	27,68	-9,89	8,82	17,82	35,89	-5,08	10,81
	8	13,84	32,70	-12,54	1,11	14,82	27,20	-10,59	6,66	24,32	30,75	-3,20	16,87
	9	14,18	33,05	-12,69	1,34	22,81	26,46	-9,34	13,35	27,61	27,88	-3,72	19,95
	10	14,45	33,72	-12,81	1,77	26,78	25,21	-8,62	17,49	45,01	8,18	-1,45	44,05
	11	14,03	33,51	-12,58	1,41	24,81	23,88	-9,51	16,14	40,60	5,49	2,52	43,71
	12	14,62	34,27	-13,37	2,19	29,10	22,42	-9,62	20,43	44,40	2,47	-2,69	46,84
	13	15,14	35,17	-13,41	3,20	30,11	21,73	-10,05	21,55	45,33	1,76	-3,19	47,87
	14	15,33	35,09	-11,99	3,49	26,80	21,33	-10,72	18,86	51,19	4,09	7,06	53,80
	15	15,35	35,21	-12,27	3,50	26,88	20,43	-11,00	19,41	50,18	4,18	8,24	53,45
	16	15,01	34,51	-11,97	2,93	27,15	20,07	-10,91	19,85	49,97	4,01	8,39	53,45
	17	15,50	35,50	-12,89	3,69	33,98	17,82	-11,16	26,66	62,50	-1,73	-4,90	63,03
	18	15,71	35,04	-12,66	3,57	32,97	18,44	-10,14	25,61	57,84	-0,97	-3,80	58,98
	19	15,49	35,09	-12,07	3,58	28,84	18,91	-10,85	21,88	51,23	3,60	4,77	53,29
	20	15,69	35,41	-12,61	3,80	33,87	17,88	-10,26	26,64	62,85	-1,71	-4,87	63,31
	21	15,70	35,63	-12,91	3,93	34,54	17,28	-10,58	27,49	52,24	2,36	0,56	53,54
	22	15,81	35,23	-12,38	3,81	35,38	16,74	-9,74	28,59	53,48	1,63	-1,17	54,52
	23	15,86	35,36	-12,68	3,89	36,81	15,78	-10,24	30,23	57,83	0,06	-2,77	58,61
	24	15,91	35,48	-12,97	3,97	38,23	14,82	-10,75	31,88	62,17	-1,51	-4,38	62,71
	25	16,21	35,43	-12,38	4,28	38,15	15,14	-9,92	31,74	57,31	1,12	2,59	59,30
	26	16,51	35,37	-11,79	4,59	38,06	15,46	-9,09	31,61	52,45	3,74	9,56	55,90
	27	16,21	35,40	-11,81	4,37	38,27	15,12	-9,38	31,92	52,67	3,06	5,18	54,99
	28	15,90	35,43	-11,84	4,16	38,48	14,78	-9,67	32,23	52,88	2,38	0,81	54,08
	29	15,88	35,66	-12,19	4,21	39,27	14,44	-9,86	33,05	55,22	1,18	-1,59	56,13
	30	15,86	35,90	-12,54	4,27	40,06	14,10	-10,05	33,86	57,57	-0,02	-3,99	58,19



Figura 23: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.

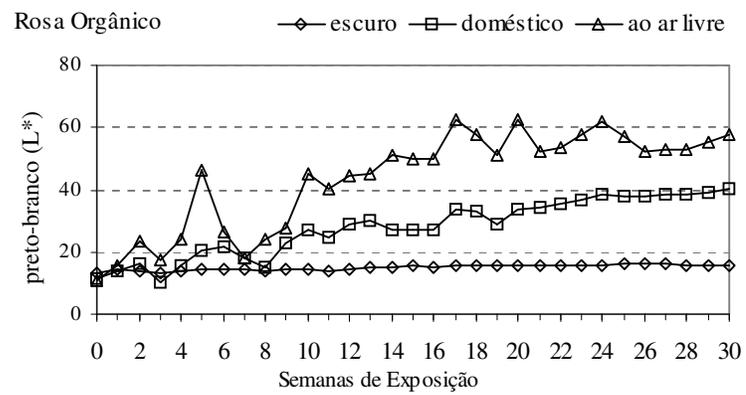


Figura 24: Representação do comportamento do L* da cor rosas orgânico.

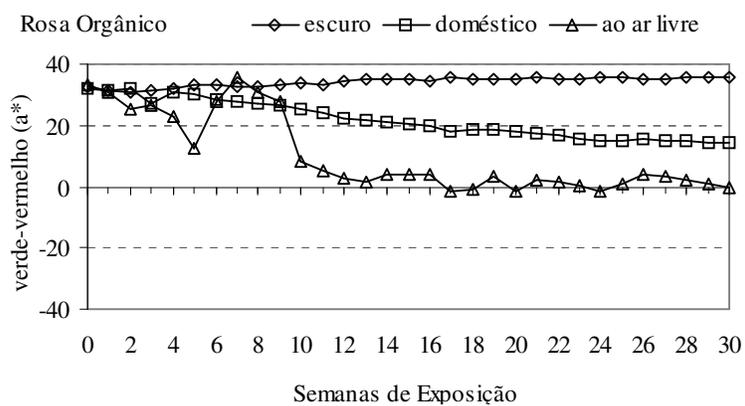


Figura 25: Representação do comportamento do a^* da cor rosa orgânico.

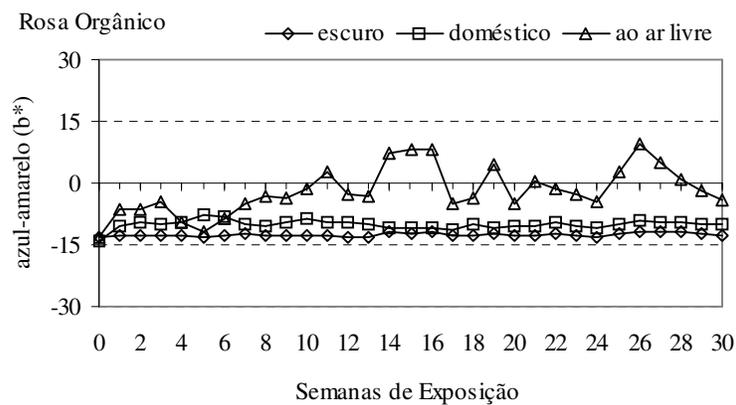


Figura 26: Representação do comportamento do b^* da cor das rosa orgânico.

b

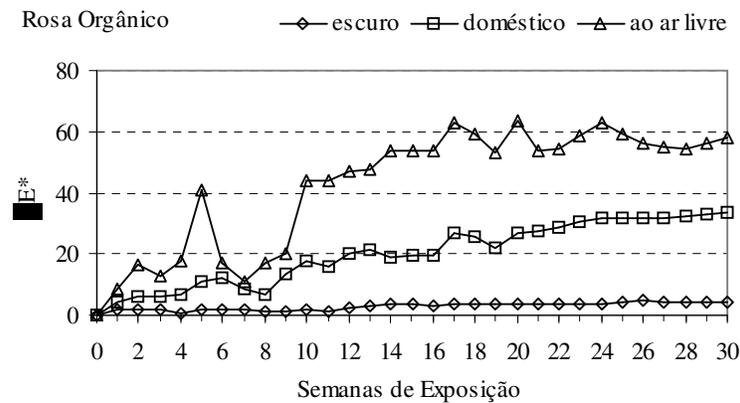


Figura 27: Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor rosa orgânico.

c) Vermelho Orgânico

A Tabela 7 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor vermelho orgânico e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 28 apresenta uma foto do estado final das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 29, 30, 31 e 32 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

No ambiente escuro, a cor vermelho orgânico não teve seus parâmetros colorimétricos alterados. Os valores obtidos nas leituras colorimétricas durante as 30 semanas de tratamento mantiveram-se constantes. O L^* iniciou com um valor de 13,7 e finalizou com 14,3. O a^* iniciou com 19,6 e finalizou com 19,2. O b^* iniciou com -1,9 e finalizou com -1,2. O ΔE^*_{ab} apresentou uma modificação mensurada em 1,0.

No ambiente doméstico, a cor sofreu um leve aumento do L^* , inicialmente apresentava um valor de 3,7 e após as 30 semanas de tratamento passou a valer 12,2. O parâmetro a^* obteve um acréscimo do caráter vermelho, iniciando com 7,6 e finalizando os testes com o valor de 13,3. O b^* não demonstrou sofrer mudanças significativas neste tratamento, iniciando com o valor de 0,6 e apresentando ao final das 30 semanas o valor de -2,1. Já o ΔE^*_{ab} que representa a modificação global da cor demonstra que a coloração foi alterada de forma bastante perceptível, apresentando na semana 30 um valor de 10,6.

No tratamento ao ar livre, a claridade da cor aumentou consideravelmente, porém a cor não foi completamente degradada como no verde e rosa orgânico. O L^* partiu de 6,6 na semana 0 e finalizou o experimento apresentando um valor de 49,8. O a^* perdeu completamente a tonalidade vermelha, partindo de 23,3 e após as 30 semanas de exposição apresentou um valor de 1,4. O b^* , que no início do experimento apresentava valores que caracterizavam um tom levemente amarelado com um valor de 5,9, converteu-se em azul ao longo dos testes apresentando um valor final -8,9. O ΔE^*_{ab} apresentou grande diferença entre a cor inicial e final, atingindo o patamar de 50,6.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros L* a* b* e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com vermelho orgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

		Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
		L*	a*	b*	ΔE^*	L*	a*	b*	ΔE^*	L*	a*	b*	ΔE^*
Semanas de exposição	0	13,72	19,64	-1,93	0,00	3,70	7,60	0,61	0,00	6,59	23,26	5,68	0,00
	1	13,98	18,67	-2,31	1,08	5,51	10,30	0,04	3,31	9,68	20,53	1,48	5,89
	2	13,75	18,21	-2,26	1,47	6,09	11,84	0,12	4,89	16,45	17,96	1,23	12,04
	3	12,95	18,24	-1,74	1,61	4,42	7,20	0,27	0,89	9,86	12,33	-1,27	13,35
	4	13,52	18,74	-2,13	0,95	4,88	8,97	0,45	1,82	42,06	10,11	-1,33	38,47
	5	14,60	19,10	-1,98	1,04	6,62	12,84	0,45	6,01	31,08	8,45	-9,49	32,39
	6	14,21	19,29	-1,70	0,65	6,79	11,77	-0,11	5,24	17,85	10,53	-6,44	20,87
	7	13,85	19,21	-1,16	0,89	5,64	9,15	-0,30	2,65	14,51	10,48	-5,07	18,48
	8	13,88	18,42	-1,13	1,47	4,88	7,79	0,15	1,28	14,65	10,64	-6,09	19,04
	9	14,01	18,32	-1,59	1,40	6,53	10,65	-0,69	4,37	17,37	12,54	-8,00	20,45
	10	14,28	19,07	-1,65	0,85	8,05	13,22	-0,10	7,15	23,03	11,79	-8,57	24,59
	11	13,72	19,15	-1,14	0,92	6,90	12,16	-0,77	5,74	25,14	9,52	-9,36	27,56
	12	14,21	19,08	-1,83	0,75	8,72	13,38	-0,85	7,80	35,29	7,42	-11,78	37,14
	13	14,65	19,87	-1,68	0,99	9,45	13,87	-0,36	8,57	37,20	6,34	-12,22	39,29
	14	14,58	20,04	-0,52	1,70	7,13	11,79	-1,11	5,69	33,99	7,41	-11,70	36,11
	15	15,85	18,54	-0,88	2,62	7,42	11,20	-1,46	5,58	28,10	10,80	-8,97	28,85
	16	14,94	18,34	-0,82	2,10	6,86	10,37	-1,36	4,64	23,89	12,09	-7,04	24,21
	17	14,62	20,11	-1,35	1,17	9,93	14,29	-1,11	9,31	52,90	2,66	-14,44	54,53
	18	14,67	19,72	-1,22	1,19	9,66	13,78	-1,57	8,86	48,15	4,11	-12,74	49,32
	19	14,65	19,32	-0,79	1,51	7,37	11,46	-1,71	5,81	35,71	8,16	-8,72	35,82
	20	14,75	20,14	-1,37	1,27	9,98	13,56	-1,39	8,89	55,79	0,69	-13,00	57,26
	21	14,85	19,72	-1,38	1,26	10,18	13,36	-1,76	8,99	42,79	4,39	-9,76	43,64
	22	14,82	19,64	-1,23	1,30	10,20	13,10	-1,83	8,86	45,22	2,43	-8,09	46,00
	23	15,06	19,63	-1,34	1,48	10,79	13,43	-1,94	9,53	51,08	0,82	-9,80	52,19
	24	15,29	19,62	-1,44	1,65	11,38	13,77	-2,04	10,20	56,94	-0,79	-11,51	58,38
	25	14,97	20,14	-1,07	1,75	10,97	13,47	-2,01	9,70	48,98	2,54	-5,20	48,61
	26	14,65	20,67	-0,70	1,86	10,56	13,17	-1,98	9,21	41,03	5,87	1,10	38,85
	27	14,60	19,94	-0,78	1,64	10,52	12,92	-2,28	9,13	43,11	4,31	-2,47	42,05
	28	14,55	19,20	-0,86	1,43	10,49	12,67	-2,58	9,06	45,19	2,75	-6,05	45,25
	29	14,41	19,20	-1,02	1,22	11,33	12,97	-2,35	9,81	47,51	2,07	-7,48	47,93
	30	14,27	19,21	-1,19	1,02	12,17	13,27	-2,13	10,56	49,83	1,38	-8,92	50,61



Figura 28: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.

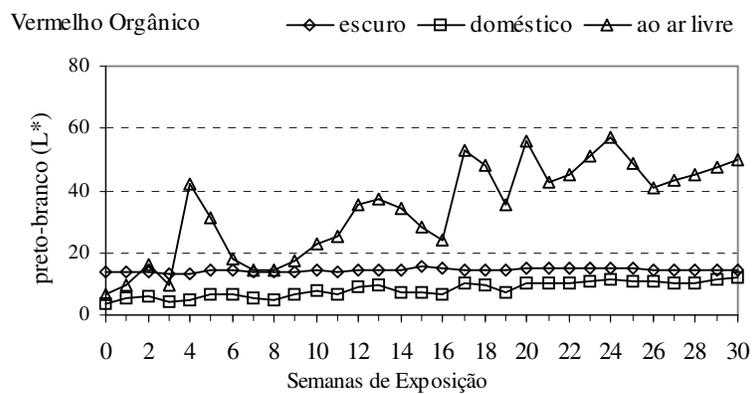


Figura 29: Representação do comportamento do L* da cor vermelho orgânico.

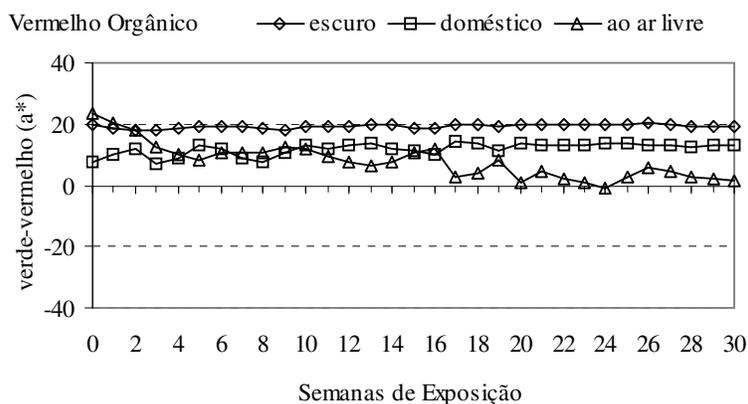


Figura 30: Representação do comportamento do a^* da cor vermelho orgânico.

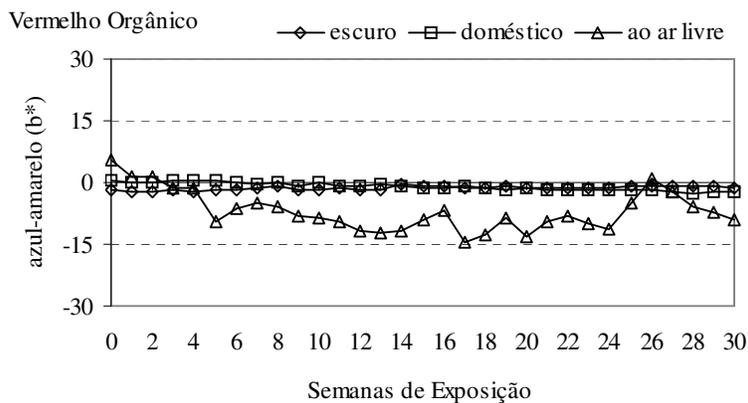


Figura 31: Representação do comportamento do b^* da cor vermelho orgânico.

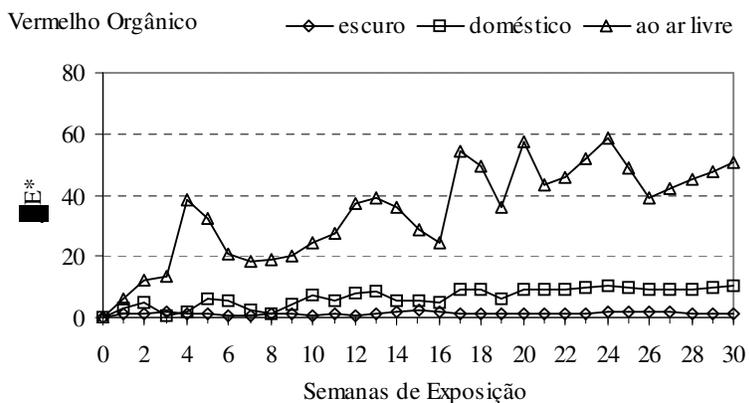


Figura 32: Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor vermelho orgânico.

d) Roxo orgânico

A Tabela 8 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor roxo orgânico e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 33 apresenta uma foto do estado final das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 34, 35, 36 e 37 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

Os valores dos parâmetros colorimétricos que definem a cor roxo orgânico não se alteraram no ambiente escuro. O L^* iniciou com o valor de 5,8 e finalizou os experimentos apresentando o valor de 6,7. O a^* partiu de 17,5 e finalizou o tratamento com o valor de 15,4. O b^* na semana 0 era de -22,9 e na semana 30 passou a valer -20,9. Produzindo um ΔE^*_{ab} de 3,1 na 30ª semana de tratamento. Contudo, essas mudanças na cor dificilmente são percebidas visualmente.

No ambiente doméstico, a coloração roxa é bastante clarificada, partindo com um valor de L^* de 4,7 na semana 0 e atingindo o valor de 19,5 na semana 30. Para o a^* o valor inicial foi de 12,6 que após 30 semanas de tratamento passou a valer 9,8, indicando uma redução no caráter azul. O b^* não apresentou variações significativas passando de -15,9 para -15,4 ao final do experimento. Todas as modificações ocorridas são capturadas pelo ΔE^*_{ab} que atingiu o valor de 15,1 na 30ª de tratamento.

Na exposição ao ar livre, todos os parâmetros foram bastante afetados. O L^* partiu de 4,8 e atingindo o valor de 46,6, aumentando consideravelmente a caridade da cor. A componente vermelha foi extinta aproximando-se do ponto acromático do gráfico, inicialmente o valor de a^* era de 14,5 e ao final dos testes passou a valer -1,6. A componente azul foi bem danificada iniciando o valor de b^* em -21,3 e finalizando o experimento com o valor -9,1. O ΔE^*_{ab} apresentou uma diferença de 46,5 em relação a cor inicial.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros L*, a*, b*, e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com cristal violeta e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

		Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
Semanas de Exposição	0	5,76	17,54	-22,99	0,00	4,74	12,96	-15,93	0,00	4,80	14,54	-21,31	0,00
	1	5,80	17,42	-22,96	0,13	7,95	13,54	-16,07	3,26	8,46	13,25	-20,49	3,97
	2	6,13	16,44	-22,12	1,45	9,95	14,22	-17,23	5,51	10,16	12,45	-20,23	5,86
	3	5,88	15,87	-21,69	2,12	6,26	14,15	-15,83	1,93	5,62	7,11	-12,84	11,30
	4	5,99	16,97	-22,50	0,79	8,79	14,46	-16,85	4,41	11,53	8,11	-17,36	10,11
	5	6,05	17,71	-22,99	0,33	12,19	13,97	-17,19	7,62	17,59	8,94	-20,35	14,00
	6	6,14	16,74	-22,42	1,05	12,19	14,79	-17,83	7,90	12,12	9,27	-19,67	9,17
	7	5,93	16,41	-22,19	1,39	10,49	13,78	-16,64	5,84	8,40	5,91	-13,00	12,51
	8	5,69	16,26	-22,39	1,42	7,77	14,31	-16,19	3,33	8,40	5,91	-13,00	12,51
	9	5,73	16,31	-22,26	1,44	12,03	12,96	-16,22	7,29	15,90	3,25	-13,45	17,69
	10	6,17	17,05	-22,44	0,85	14,03	14,69	-17,62	9,60	24,96	2,09	-13,88	24,84
	11	5,86	16,42	-22,21	1,37	12,72	13,56	-17,20	8,10	25,42	1,61	-15,28	25,09
	12	6,12	17,11	-22,64	0,66	15,09	11,46	-16,34	10,46	32,41	-0,62	-14,16	32,30
	13	6,22	17,19	-22,32	0,89	15,39	12,33	-16,74	10,69	35,59	-0,85	-13,19	35,37
	14	5,93	16,35	-21,81	1,68	13,81	11,67	-15,67	9,16	33,04	-0,81	-11,26	33,68
	15	5,95	16,56	-21,96	1,44	13,78	11,46	-15,71	9,17	28,20	-0,36	-10,23	29,88
	16	6,05	15,62	-21,31	2,57	13,29	11,60	-15,55	8,67	23,33	0,45	-7,18	27,23
	17	6,44	16,64	-21,76	1,67	16,86	10,92	-16,23	12,29	42,22	-1,68	-10,63	42,17
	18	6,31	16,61	-21,83	1,59	16,51	10,76	-15,92	11,97	40,77	-1,69	-9,02	41,33
	19	6,18	16,09	-21,57	2,07	14,42	11,05	-15,49	9,87	32,64	-1,10	-9,82	33,95
	20	6,20	16,80	-22,10	1,24	16,48	11,60	-16,08	11,81	44,44	-1,75	-9,53	44,45
	21	6,39	16,58	-21,75	1,69	17,03	10,33	-15,70	12,57	42,34	-2,00	-8,95	42,85
	22	6,35	16,19	-21,61	2,02	17,41	10,61	-15,84	12,89	44,51	-1,79	-8,94	44,69
	23	6,44	16,41	-21,63	1,91	18,02	9,82	-15,58	13,67	44,91	-1,77	-8,88	45,05
	24	6,53	16,63	-21,64	1,80	18,63	9,03	-15,32	14,45	45,31	-1,74	-8,82	45,41
	25	6,34	16,39	-21,53	1,96	18,37	10,05	-15,86	13,98	39,65	-1,32	-6,90	41,13
	26	6,16	16,16	-21,43	2,12	18,11	11,07	-16,40	13,51	33,99	-0,91	-4,98	36,85
	27	6,25	15,85	-21,18	2,53	18,33	10,77	-16,21	13,77	38,41	-1,18	-5,92	40,28
	28	6,34	15,54	-20,93	2,93	18,55	10,47	-16,03	14,03	42,83	-1,45	-6,86	43,72
	29	6,50	15,49	-20,95	3,00	19,05	10,15	-15,79	14,58	44,75	-1,54	-7,98	45,11
	30	6,66	15,43	-20,96	3,06	19,54	9,82	-15,54	15,13	46,66	-1,62	-9,09	46,51

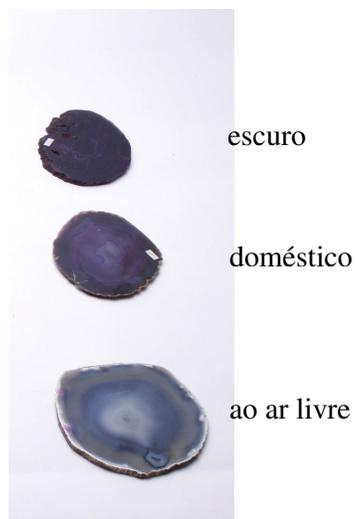


Figura 33: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento

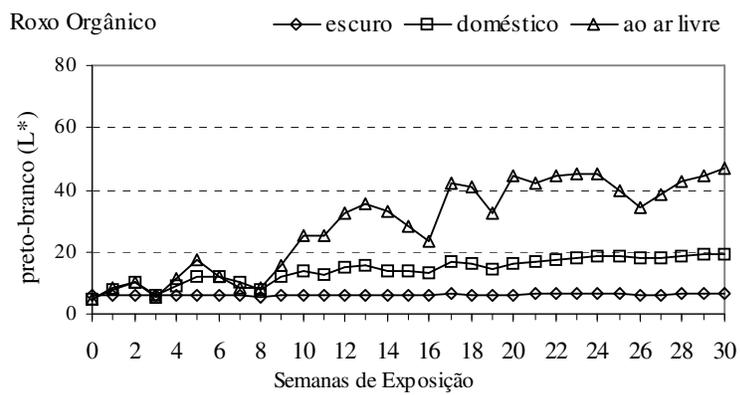


Figura 34: Representação do comportamento do L* da cor roxo orgânico.

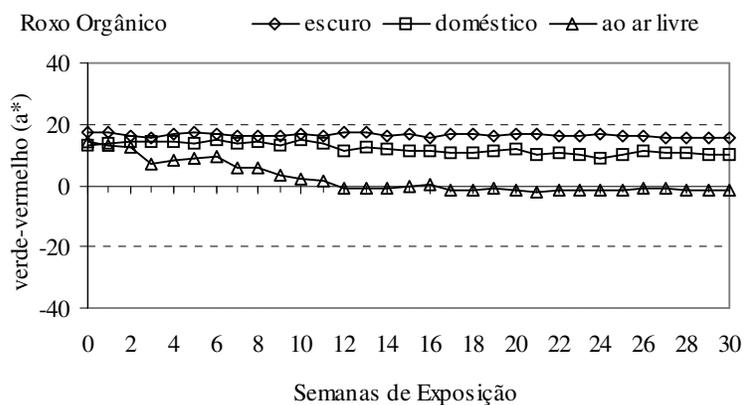


Figura 35: Representação do comportamento do a^* da cor roxo orgânico.

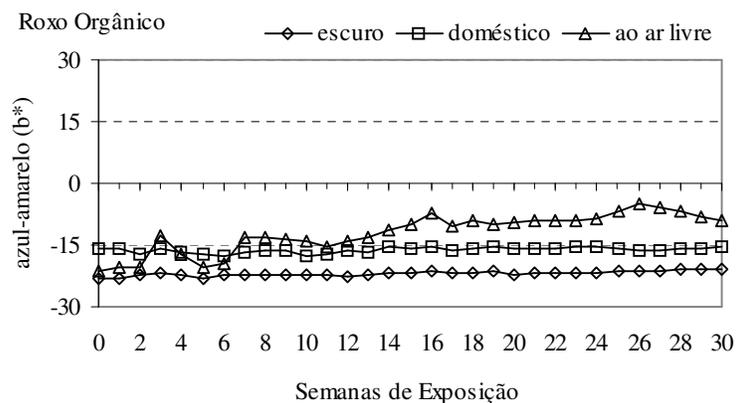


Figura 36: Representação do comportamento do b^* da cor roxo orgânico.

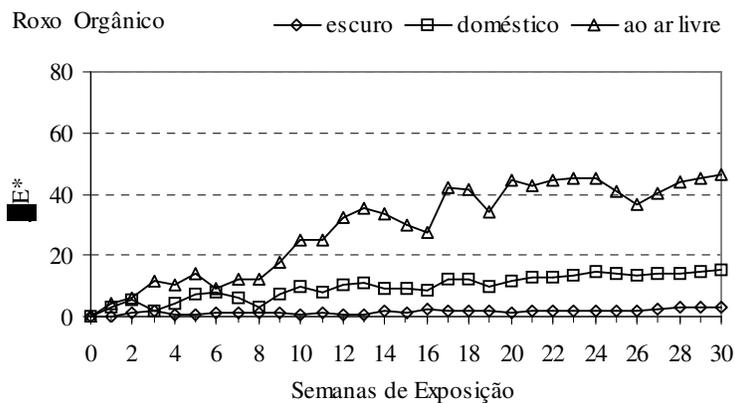


Figura 37: Representação do comportamento do ΔE^* da cor roxo orgânico.

5.2 Análise dos resultados dos colorantes inorgânicos

a) Preto

A Tabela 9 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor preto e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 38 apresenta uma foto do estado final das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 39, 40, 41 e 42 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

A cor preta no tratamento escuro não se alterou. Na semana 0 o L^* apresentou o valor de 4,1 e após as 30 semanas de tratamento fixou-se em 4,4. O a^* partiu de 0,4 e finalizou o experimento valendo 0,5. O b^* iniciou em $-0,3$ e finalizou os testes com $-0,2$. O ΔE^*_{ab} apresentou uma diferença de cor inexpressiva com valor de 0,3 na 30ª semana de tratamento.

No tratamento doméstico, houve pequeno aumento valor de L^* passando de 3,2 para 6,0, ou seja, o preto foi levemente clarificado. O a^* e b^* não foram afetados significativamente, apresentando um valor de 1,1 e 0,4 na semana 0 e 1,4 e $-0,3$ após as 30 semanas de exposição respectivamente. O ΔE^*_{ab} atingiu a marca de 3,0 tendo como o principal contribuinte o L^* .

No tratamento ao ar livre, a clarificação foi mais agressiva, partindo com um valor de L^* de 2,5 e registrando ao fim da exposição um valor de 11,3. O a^* e b^* não se modificaram fortemente, inicialmente apresentavam um valor de 0,6 e 0,3, chegando a um valor de 0,4 e $-3,9$ ao final dos testes respectivamente. O ΔE^*_{ab} atingiu um valor de 9,7 após as 30 semanas de tratamento.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros L* a* b* e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas de preto e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

		Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
Semanas de Exposição	0	4,09	0,45	-0,27	0,00	3,20	1,12	0,45	0,00	2,51	0,63	0,29	0,00
	1	4,19	0,42	-0,48	0,24	4,76	1,02	0,29	1,57	4,12	0,40	-0,39	1,76
	2	4,11	0,39	-0,64	0,38	4,55	0,95	0,19	1,38	4,58	0,38	-0,81	2,35
	3	3,68	0,44	-0,42	0,44	3,60	1,20	0,19	0,48	3,46	0,55	-0,23	1,08
	4	3,73	0,39	-0,41	0,39	4,23	1,08	0,14	1,07	3,76	0,54	-0,59	1,53
	5	4,50	0,41	-0,40	0,43	4,22	1,04	0,49	1,02	5,86	0,45	-0,51	3,44
	6	4,11	0,50	-0,43	0,17	4,46	1,17	0,41	1,25	3,95	0,59	-0,41	1,60
	7	4,15	0,46	-0,43	0,17	4,36	1,13	0,51	1,16	3,73	0,62	0,07	1,24
	8	3,93	0,37	-0,59	0,37	4,19	0,99	0,21	1,03	3,85	0,48	-0,31	1,48
	9	4,26	0,31	-0,54	0,35	4,39	1,07	0,12	1,24	4,22	0,56	-0,47	1,87
	10	4,45	0,46	-0,65	0,52	5,02	1,12	0,12	1,85	4,70	0,84	-0,20	2,25
	11	3,91	0,39	-0,54	0,33	4,24	1,15	0,26	1,06	4,34	0,63	-0,63	2,05
	12	4,66	0,31	-0,77	0,77	5,22	1,06	-0,04	2,07	5,92	0,53	-1,42	3,81
	13	4,77	0,50	-0,66	0,78	5,17	1,07	-0,19	2,06	5,70	0,66	-1,61	3,70
	14	4,56	0,37	-0,78	0,70	4,49	1,18	0,09	1,34	5,70	0,63	-1,46	3,63
	15	4,64	0,37	-0,71	0,71	4,56	1,16	0,20	1,38	4,91	0,56	-0,63	2,56
	16	4,21	0,43	-0,66	0,41	4,71	1,02	0,00	1,58	4,28	0,72	-0,14	1,82
	17	4,66	0,46	-0,91	0,86	4,86	1,26	-0,21	1,78	11,01	0,92	-1,23	8,64
	18	4,84	0,27	-0,62	0,84	5,02	1,02	-0,18	1,93	8,58	0,76	-1,46	6,32
	19	4,53	0,49	-0,53	0,52	4,65	1,30	0,04	1,52	6,63	0,71	-1,94	4,68
	20	4,82	0,50	-0,63	0,82	5,44	1,34	-0,15	2,32	9,95	1,07	-1,29	7,61
	21	5,04	0,54	-0,45	0,97	5,70	1,38	-0,11	2,57	9,98	0,48	-2,40	7,94
	22	4,52	0,42	-0,54	0,50	6,52	1,16	-0,33	3,40	9,26	0,43	-2,90	7,46
	23	4,83	0,54	-0,52	0,80	6,00	1,29	-0,23	2,89	11,91	0,43	-3,26	10,06
	24	5,13	0,66	-0,50	1,09	5,48	1,42	-0,14	2,37	14,55	0,43	-3,62	12,66
	25	4,93	0,59	-0,46	0,87	5,91	1,30	-0,16	2,79	10,05	0,64	-2,19	7,94
	26	4,72	0,52	-0,42	0,65	6,35	1,18	-0,18	3,21	5,55	0,86	-0,76	3,22
	27	4,57	0,54	-0,41	0,51	6,25	1,30	-0,17	3,11	8,17	0,68	-2,16	6,18
	28	4,42	0,56	-0,40	0,37	6,14	1,42	-0,16	3,02	10,80	0,50	-3,56	9,14
	29	4,41	0,52	-0,31	0,34	6,08	1,40	-0,24	2,98	11,03	0,44	-3,73	9,42
	30	4,40	0,49	-0,22	0,32	6,02	1,39	-0,33	2,93	11,26	0,37	-3,90	9,70



Figura 38: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento

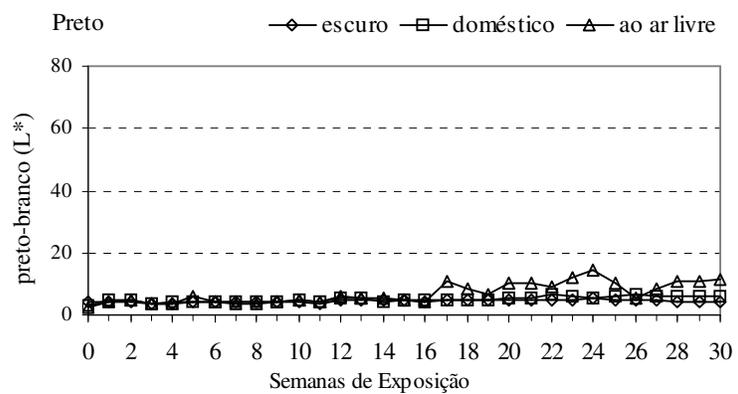


Figura 39: Representação do comportamento do L* da cor de preto.

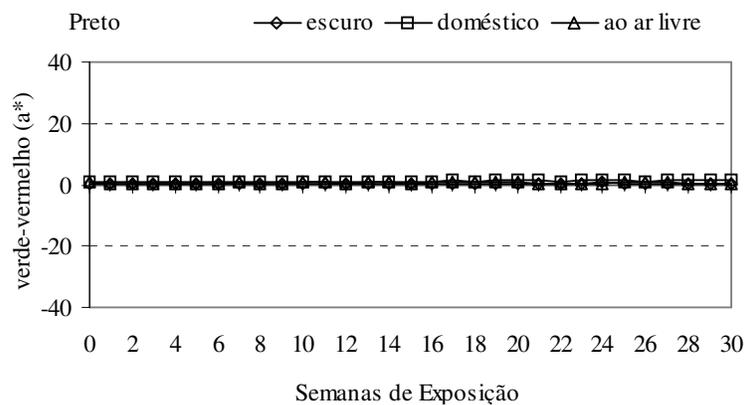


Figura 40: Representação do comportamento do a^* da cor preto

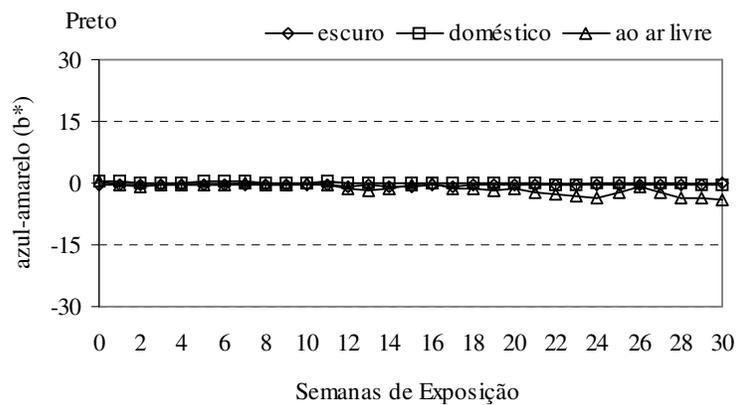


Figura 41: Representação do comportamento do b^* da cor de preto.

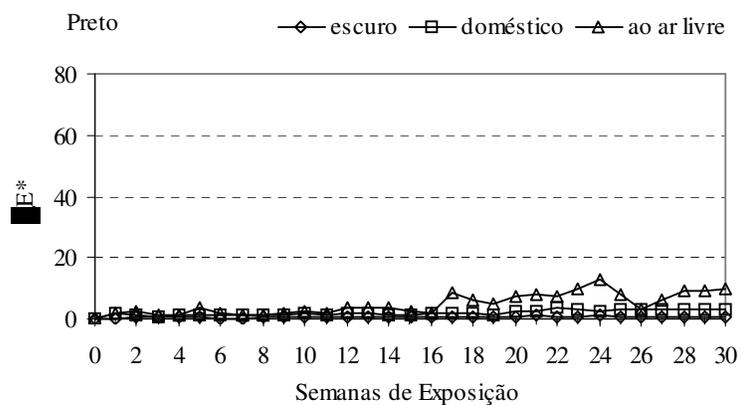


Figura 42: Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor das chapas de ágatas tingidas com preto.

b) Azul inorgânico

A Tabela 10 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor azul inorgânico e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 43 apresenta uma foto do estado final das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 44, 45, 46 e 47 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

No ambiente escuro, os parâmetros L^* , a^* e b^* não sofreram alterações perceptíveis dos seus valores. O L^* medido na semana 0 foi de 3,9 e após as 30 semanas de exposição o valor obtido foi de 4,4. O a^* permaneceu com o valor de 1,8 durante os testes. O b^* inicialmente apresentou o valor de -9,8 na semana 0 e -9,5 na semana 30. Para o ΔE^*_{ab} a diferença de cor ficou com o valor de 0,6.

No ambiente doméstico, apesar de se tratar de uma cor denominada permanente, os parâmetros colorimétricos demonstraram uma variação significativa. O L^* medido na semana 0 foi de 5,6 diferindo do registrado na semana 30 que se fixou em 14,1. O a^* foi o que apresentou uma menor variação passando de 1,2 para 0,4 ao final do experimento. O b^* teve seu caráter azul acentuado passando de -11,7 na semana 0 para -18,1 ao final do experimento. O ΔE^*_{ab} calculado chegou a um valor de 10,8, o maior valor registrado no grupo dos inorgânicos para o ambiente doméstico, tendo como principais contribuintes os parâmetros L^* e b^* .

No tratamento ao ar livre, a cor azul sofreu um bom acréscimo de claridade passando de 11,4 para 35,7 ao término das 30 semanas. O a^* passou de -1,1 para -4,7 acentuando o tom de verde. O b^* embora estivesse em um local de luminosidade intensa, sua variação foi similar ao ambiente doméstico passando de -13,2 para -19,8. O valor do ΔE^*_{ab} apresentou um valor de 25,5, a maior diferença dentro do grupo dos corantes inorgânicos no ambiente ao ar livre, demonstrando que a cor produzida pelo cianeto de potássio é degradada pela luminosidade.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros L* a* b* e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com azul inorgânico e tratada nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

		Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
Semanas de Exposição	0	3,96	1,83	-9,80	0,00	5,56	1,23	-11,77	0,00	11,36	-1,10	-13,19	0,00
	1	4,49	1,91	-9,68	0,55	7,94	0,78	-12,74	2,61	15,21	-2,02	-14,03	4,04
	2	4,44	1,72	-9,66	0,51	10,81	0,24	-14,56	6,03	17,68	-2,93	-14,90	6,80
	3	4,08	1,94	-9,66	0,22	5,84	1,05	-12,13	0,49	12,00	-2,84	-15,44	2,92
	4	4,12	1,96	-9,62	0,27	7,35	0,82	-13,19	2,32	17,60	-3,54	-14,54	6,83
	5	4,61	1,76	-9,45	0,74	13,04	0,06	-17,11	9,26	25,70	-5,23	-17,12	15,43
	6	4,25	1,80	-9,76	0,29	12,68	0,22	-17,08	8,94	19,18	-4,29	-15,55	8,77
	7	4,25	2,00	-9,70	0,35	7,66	0,83	-13,53	2,77	13,33	-3,88	-15,54	4,14
	8	4,19	1,77	-9,62	0,30	6,25	1,05	-12,65	1,14	13,66	-4,69	-15,21	4,72
	9	4,18	1,84	-9,75	0,22	8,36	0,80	-13,76	3,46	20,89	-5,19	-14,72	10,48
	10	4,46	1,89	-9,84	0,50	13,02	0,33	-17,42	9,40	21,28	-5,40	-17,92	11,80
	11	4,08	1,83	-9,63	0,20	26,87	3,44	-6,82	21,99	20,69	-4,08	-15,88	10,15
	12	4,39	1,76	-9,81	0,44	12,14	0,34	-15,80	7,76	27,32	-5,23	-17,00	16,92
	13	4,41	1,88	-9,83	0,45	11,92	0,51	-15,96	7,64	27,41	-4,62	-18,26	17,19
	14	4,23	1,73	-9,49	0,42	8,04	1,05	-14,30	3,54	23,69	-3,28	-18,52	13,60
	15	4,39	1,85	-9,67	0,45	8,95	1,07	-14,94	4,65	21,53	-3,16	-18,29	11,56
	16	4,24	1,84	-9,65	0,32	8,69	0,95	-13,61	3,64	15,65	-3,74	-17,89	6,88
	17	4,28	1,78	-9,51	0,43	12,24	0,54	-16,22	8,06	34,16	-5,19	-24,92	25,96
	18	4,39	1,69	-9,73	0,45	12,06	0,47	-15,72	7,65	31,49	-4,04	-23,66	22,88
	19	4,22	1,83	-9,55	0,36	7,31	1,16	-14,33	3,11	22,59	-2,62	-19,32	12,88
	20	4,47	1,76	-9,58	0,56	11,14	0,59	-15,37	6,67	35,41	-4,87	-25,55	27,29
	21	4,46	1,77	-9,71	0,51	10,99	0,72	-15,41	6,56	27,74	-2,62	-20,80	18,12
	22	4,46	1,65	-9,40	0,67	12,36	0,34	-15,67	7,89	29,25	-2,69	-20,86	19,52
	23	4,48	1,68	-9,47	0,64	12,54	0,36	-16,19	8,31	33,42	-3,95	-22,52	24,13
	24	4,50	1,70	-9,55	0,61	12,71	0,39	-16,71	8,73	37,60	-5,21	-24,19	28,74
	25	4,54	1,75	-9,60	0,62	13,02	0,50	-17,40	9,38	28,99	-5,29	-21,12	19,92
	26	4,59	1,80	-9,66	0,64	13,33	0,62	-18,08	10,03	20,38	-5,36	-18,05	11,10
	27	4,44	1,80	-9,53	0,58	12,90	0,69	-17,88	9,57	24,98	-4,81	-18,69	15,29
	28	4,28	1,80	-9,40	0,52	12,47	0,76	-17,69	9,11	29,57	-4,26	-19,33	19,48
	29	4,33	1,80	-9,47	0,51	13,29	0,58	-17,89	9,89	32,64	-4,50	-19,56	22,48
	30	4,38	1,79	-9,53	0,49	14,11	0,40	-18,10	10,67	35,71	-4,74	-19,79	25,49

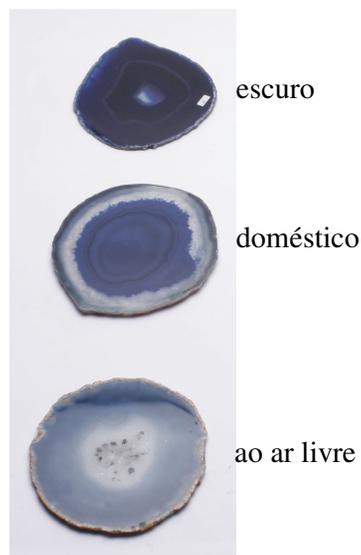


Figura 43: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.

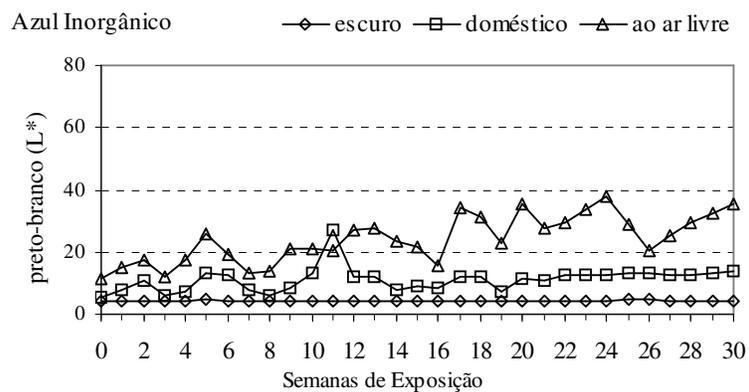


Figura 44: Representação do comportamento do L* da cor azul inorgânico.

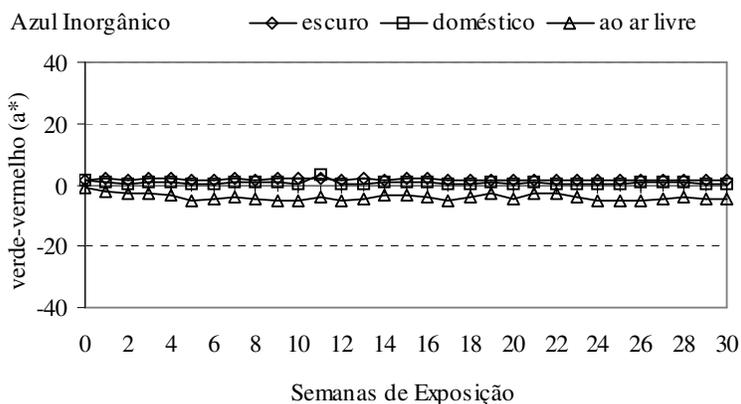


Figura 45: Representação do comportamento do a* da cor azul inorgânico.

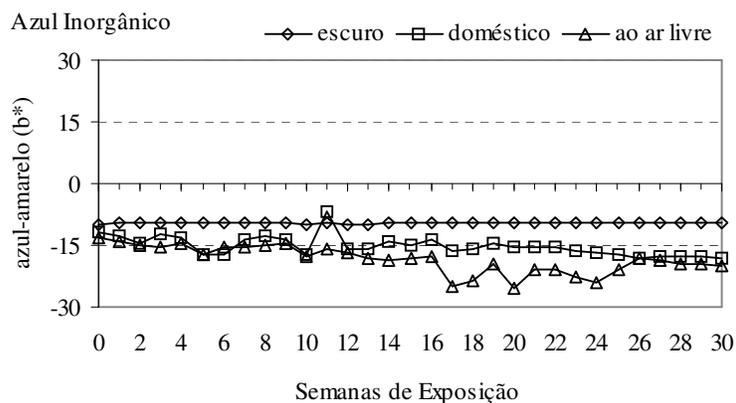


Figura 46: Representação do comportamento do b* da cor azul inorgânico.

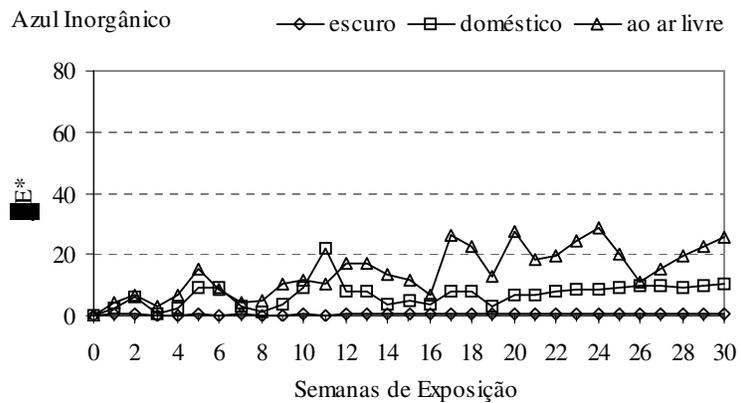


Figura 47: Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor azul inorgânico.

c) Vermelho inorgânico

A Tabela 11 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor vermelho inorgânico e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 48 apresenta uma foto do estado final das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 49, 50, 51 e 52 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

No ambiente escuro, os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} não apresentaram variações. O L^* apresentou na semana 0 o valor de 16,6 e ao final do tratamento o valor de 17,1. O a^* medido inicialmente foi de 16,8 e após as 30 semanas de exposição registrou o valor de 16,6. O b^* , da mesma forma, estava em 12,2 passando a valer 11,9 ao final dos testes. O ΔE^*_{ab} apresentou o valor de 0,6 no final do experimento.

No ambiente doméstico, a cor vermelho inorgânico teve um comportamento aparentemente similar ao ambiente escuro. O L^* inicial foi de 16,0 e ao final dos testes o valor de L^* estava em 21,8. O a^* na semana 0 apresentou o valor de 18,9 e após as 30 semanas de exposição registrou-se o valor de 18,7. O b^* partiu de 14,7 e finalizou o experimento com o valor de 16,3. O ΔE^*_{ab} atingiu um valor de 6,0 após as 30 semanas de exposição. Porém visualmente não seria possível detectar estas variações.

No tratamento ao ar livre, o valor inicial do L^* foi de 14,2 e após as 30 semanas de tratamento fixou-se em 16,8. Para o a^* , na semana 0 obteve-se o valor de 18,2 e na semana 30 o valor de 16,2. O b^* fixou se em 13,6 ao longo dos testes. O ΔE^*_{ab} produziu um valor de 3,3 no final dos testes.

Apesar da grande diferença de luminosidade que existe entre o ambiente escuro, doméstico e ao ar livre o comportamento dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* não foram muito diferentes, tornando difícil a percepção visual destas modificações.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros L^* a^* b^* e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com vermelho inorgânico e tratadas nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

		Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
		L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}
Semanas de Exposição	0	16,63	16,84	12,20	0,00	16,02	18,92	14,70	0,00	14,25	18,21	13,56	0,00
	1	17,01	16,53	11,90	0,57	18,50	16,94	13,41	3,43	14,16	16,70	12,28	1,98
	2	16,99	16,43	11,67	0,76	20,28	16,57	13,20	5,10	15,72	15,88	12,32	3,02
	3	16,54	16,75	12,26	0,14	15,26	19,34	14,75	0,87	13,61	17,61	12,79	1,16
	4	16,53	16,73	12,19	0,15	17,20	19,15	16,02	1,79	14,63	16,67	12,66	1,82
	5	16,98	16,45	11,88	0,61	21,58	17,49	15,01	5,75	16,44	16,52	13,93	2,79
	6	16,91	16,41	11,76	0,67	21,10	17,67	14,85	5,24	13,93	17,61	13,16	0,79
	7	16,91	16,77	12,11	0,30	18,81	18,47	15,54	2,95	13,57	17,86	13,38	0,79
	8	16,82	16,64	11,93	0,39	16,17	19,74	15,74	1,33	13,34	17,95	13,24	1,00
	9	16,96	16,65	11,96	0,45	19,27	18,16	14,73	3,34	14,17	17,15	12,79	1,31
	10	17,21	16,87	12,10	0,59	21,53	17,83	14,99	5,63	14,22	18,42	14,38	0,84
	11	16,67	16,46	11,83	0,53	20,21	18,16	15,39	4,31	13,99	17,19	13,31	1,08
	12	17,57	16,46	11,76	1,11	21,55	18,37	15,26	5,59	15,78	16,01	12,80	2,78
	13	17,41	16,49	11,60	1,05	22,25	18,22	15,92	6,38	15,96	15,67	12,53	3,23
	14	17,07	16,63	11,75	0,66	20,10	18,00	15,55	4,27	14,81	16,38	12,30	2,29
	15	17,39	16,91	11,98	0,80	19,86	17,89	15,05	3,99	14,14	16,97	12,58	1,59
	16	17,01	16,46	11,85	0,64	19,74	18,12	15,15	3,83	13,53	17,57	13,18	1,04
	17	17,37	16,66	11,62	0,96	21,97	17,27	15,02	6,18	18,19	18,82	16,01	4,68
	18	17,40	16,68	11,74	0,92	21,31	17,79	15,29	5,45	17,50	17,32	14,34	3,45
	19	17,12	16,78	11,95	0,55	19,64	18,36	16,31	4,00	15,41	15,66	11,56	3,44
	20	17,33	16,71	11,67	0,89	21,32	18,10	15,66	5,45	18,46	18,59	15,75	4,76
	21	17,33	16,71	11,76	0,84	21,86	17,98	15,81	6,02	16,56	15,35	11,84	4,06
	22	17,23	16,56	11,61	0,89	21,45	17,61	15,28	5,62	16,54	15,31	11,75	4,11
	23	17,36	16,69	11,67	0,93	21,54	17,86	15,46	5,68	17,15	16,83	13,85	4,18
	24	17,48	16,82	11,74	0,97	21,62	18,11	15,64	5,74	17,76	18,35	15,96	4,25
	25	17,39	16,87	11,91	0,83	21,53	18,05	15,84	5,70	15,68	18,23	14,96	2,52
	26	17,31	16,91	12,09	0,69	21,43	17,99	16,04	5,65	13,59	18,10	13,95	0,78
	27	17,23	16,78	12,07	0,64	21,37	18,06	15,79	5,53	14,81	16,98	13,44	1,89
	28	17,16	16,65	12,05	0,59	21,31	18,13	15,54	5,42	16,03	15,85	12,94	3,01
	29	17,16	16,61	11,99	0,62	21,55	18,40	15,91	5,70	16,44	16,03	13,27	3,15
	30	17,15	16,57	11,93	0,65	21,78	18,67	16,29	5,98	16,84	16,20	13,61	3,28



Figura 48: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.

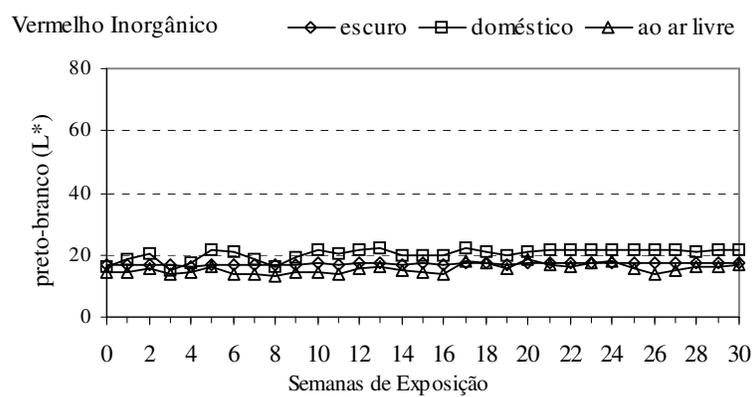


Figura 49: Representação do comportamento do L* da cor vermelho inorgânico.

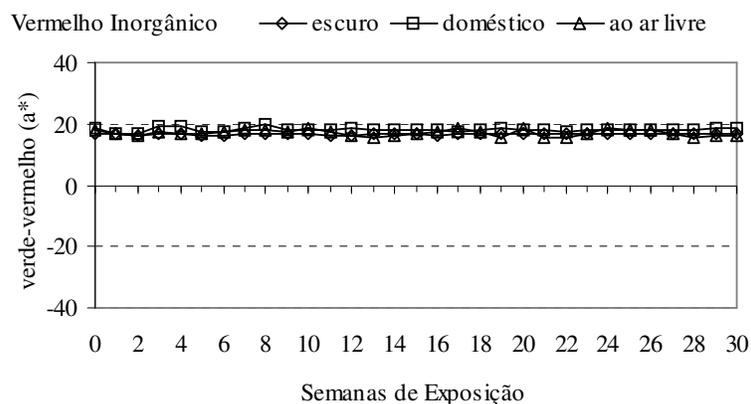


Figura 50: Representação do comportamento do a^* da cor vermelho inorgânico

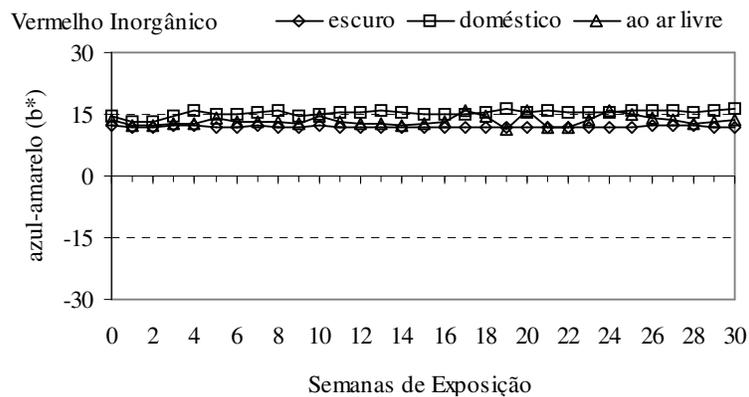


Figura 51: Representação do comportamento do b^* da cor vermelho inorgânico

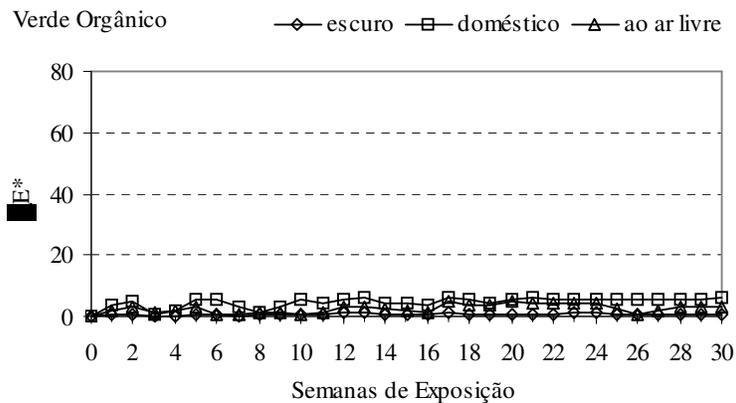


Figura 52: Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor vermelho inorgânico.

d) Verde inorgânico

A Tabela 12 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} medidos para placas de ágatas na cor verde inorgânico e expostas em ambiente escuro, doméstico e ao ar livre. A Figura 53 apresenta uma foto do estado final das chapas após um período de 30 semanas de exposição e as Figuras 54, 55, 56 e 57 a evolução dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} ao longo do tempo.

No ambiente escuro, os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE^*_{ab} não apresentaram variações. O L^* apresentou na semana 0 o valor de 18,9 e ao final do tratamento o valor de 17,8. O a^* medido inicialmente foi de -21,6 e após as 30 semanas de exposição registrou o valor de -20,3. O b^* , da mesma forma, estava em 0,5 passando a valer 0,2 ao final dos testes. O ΔE^*_{ab} apresentou o valor de 1,7 no final do experimento.

No ambiente doméstico, a cor verde inorgânico teve um comportamento muito similar ao ambiente escuro. O L^* inicial foi de 27,5 e ao final dos testes o valor de L^* estava em 29,2. O a^* na semana 0 apresentou o valor de -14,5 e após as 30 semanas de exposição registrou-se o valor de -15,5. O b^* partiu de -4,2 e finalizou o experimento com o valor de -4,3. O ΔE^*_{ab} atingiu um valor de 1,7 após as 30 semanas de exposição.

No tratamento ao ar livre, o valor inicial do L^* foi de 18,5 e após as 30 semanas de tratamento fixou-se em 19,9. Para o a^* , na semana 0 obteve-se o valor de -19,2 e na semana 30 o valor de -18,2. O b^* partiu de 0,4 e ao final do tratamento estava em 1,0. O ΔE^*_{ab} produziu um valor de 1,7 no final dos testes.

A cor obtida a partir do óxido de cromo não sofre modificações que possam ser identificadas visualmente, embora as quantidades de luminosidades que compõem os ambientes de exposição sejam muito diferentes.

Tabela 12 - Valores dos parâmetros L* a* b* e ΔE^*_{ab} obtidos na análise colorimétrica para as chapas de ágatas coloridas com verde inorgânico e tratada nos ambientes escuro, doméstico e ao ar livre.

		Escuro				Doméstico				Ao ar livre			
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
Semanas de Exposição	0	18,88	-21,65	0,51	0,00	27,85	-14,49	-4,17	0,00	18,58	-19,21	0,36	0,00
	1	18,31	-20,90	0,89	1,01	27,40	-14,38	-4,00	0,50	17,55	-17,97	0,97	1,72
	2	18,02	-20,83	0,63	1,19	27,60	-14,38	-4,27	0,29	17,48	-17,95	0,58	1,69
	3	18,00	-21,22	0,74	1,00	25,73	-14,26	-3,36	2,28	16,78	-17,78	0,55	2,30
	4	18,61	-21,07	0,45	0,64	26,77	-14,62	-3,86	1,14	17,09	-17,89	0,71	2,02
	5	19,18	-21,09	0,33	0,66	28,55	-14,74	-4,31	0,75	20,16	-19,25	0,65	1,61
	6	19,27	-21,04	0,34	0,75	27,86	-14,77	-4,15	0,29	19,06	-19,08	0,36	0,50
	7	18,70	-21,01	0,36	0,68	26,10	-14,66	-3,65	1,83	16,12	-18,03	0,90	2,79
	8	18,31	-21,04	0,45	0,83	25,99	-14,55	-3,57	1,96	16,16	-17,52	0,75	2,98
	9	18,30	-20,80	0,41	1,03	26,44	-14,78	-4,07	1,44	17,09	-17,75	0,54	2,10
	10	18,81	-21,17	0,34	0,51	29,10	-15,06	-4,34	1,38	20,89	-19,95	0,54	2,43
	11	18,28	-21,07	0,52	0,83	27,82	-15,10	-4,06	0,62	19,20	-19,04	0,35	0,64
	12	18,91	-20,84	0,03	0,94	28,45	-14,63	-4,57	0,74	18,52	-17,88	0,45	1,34
	13	19,45	-20,92	-0,03	1,07	29,04	-14,93	-4,53	1,32	19,08	-18,40	0,55	0,96
	14	19,17	-21,03	0,17	0,77	27,51	-14,68	-4,15	0,39	20,38	-19,11	0,32	1,80
	15	19,37	-21,05	-0,05	0,96	27,41	-14,73	-4,13	0,50	17,55	-17,66	0,63	1,88
	16	18,78	-20,41	0,10	1,31	27,03	-14,64	-3,96	0,86	18,11	-17,42	0,53	1,86
	17	19,11	-20,84	0,05	0,96	28,67	-14,82	-4,49	0,94	22,43	-20,67	1,32	4,23
	18	19,12	-20,75	0,03	1,04	28,42	-14,97	-4,28	0,76	21,52	-19,57	0,74	2,98
	19	18,74	-20,85	0,19	0,88	27,10	-14,68	-3,88	0,83	17,47	-17,48	0,38	2,06
	20	19,26	-20,77	-0,04	1,10	28,39	-15,12	-4,17	0,83	22,76	-20,27	1,41	4,43
	21	19,29	-20,74	-0,13	1,19	28,52	-15,20	-4,42	1,01	21,18	-17,41	0,31	3,16
	22	18,90	-20,54	0,02	1,22	28,03	-15,25	-4,11	0,79	20,56	-17,90	0,61	2,38
	23	19,19	-20,66	-0,05	1,22	28,49	-15,22	-4,17	1,04	21,30	-18,88	0,92	3,00
	24	19,48	-20,79	-0,11	1,22	28,95	-15,18	-4,22	1,30	22,04	-19,86	1,23	3,62
	25	19,44	-20,78	-0,13	1,21	28,83	-15,28	-4,20	1,27	21,43	-19,85	1,25	3,06
	26	19,39	-20,78	-0,15	1,21	28,70	-15,39	-4,18	1,24	20,81	-19,84	1,27	2,49
	27	18,67	-20,49	0,01	1,48	28,65	-15,08	-4,10	1,02	20,14	-18,95	1,01	1,99
	28	17,95	-20,20	0,16	1,76	28,59	-14,78	-4,02	0,81	19,46	-18,06	0,74	1,50
	29	17,88	-20,25	0,19	1,75	28,92	-15,15	-4,14	1,27	19,66	-18,13	0,85	1,61
	30	17,80	-20,31	0,23	1,74	29,25	-15,53	-4,26	1,74	19,86	-18,21	0,96	1,73



Figura 53: Foto das chapas de ágatas após 30 semanas de tratamento.

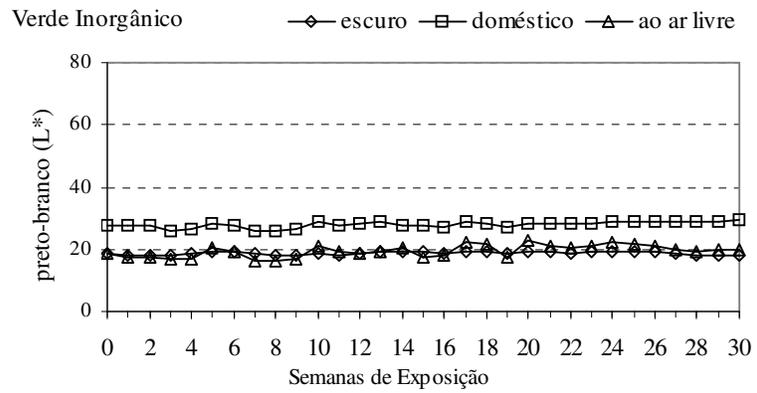


Figura 54: Representação do comportamento do L* da cor verde inorgânico.

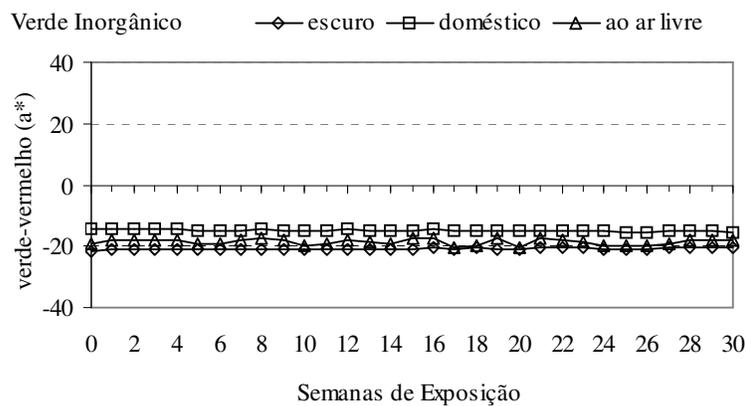


Figura 55: Representação do comportamento do a* da cor verde inorgânico.

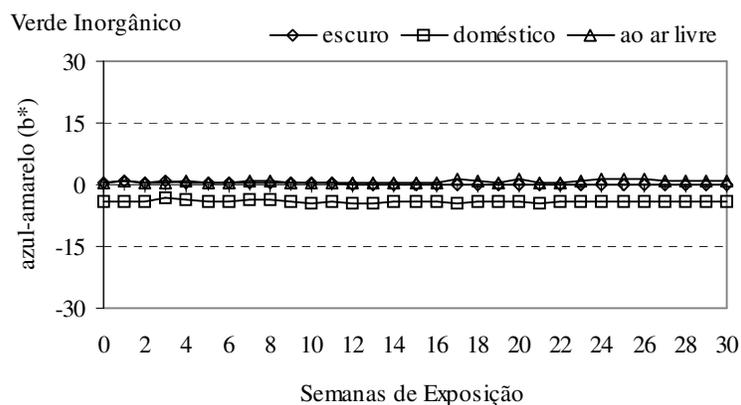


Figura 56: Representação do comportamento do b* da cor verde inorgânico.

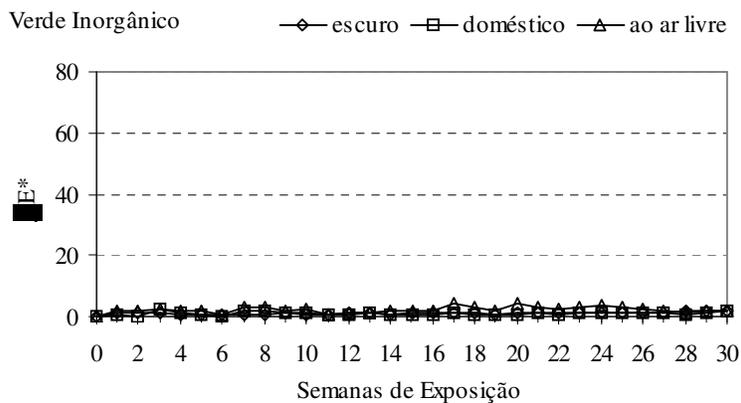


Figura 57: Representação do comportamento do ΔE^*_{ab} da cor verde inorgânico.

5.3 Considerações gerais

O aceite de uma diferença de cor varia com a aplicação. O que é aceitável como diferença de cor em pinturas de automóveis, está muito próximo do limite de percepção ($\Delta E^*_{ab}=1,0$). No entanto, as diferenças de cor que podem ocorrer entre uma porção de batatas fritas é muito maior. Entretanto, para as ágatas coloridas artificialmente, não há especificação do limite de tolerância das diferenças de cor.

Também, as cores produzidas pelas anilinas sofrem deterioração no sistema que produz a cor. A luminosidade provavelmente oxida os sistemas de duplas ligações conjugadas alterando a ressonância da nuvem eletrônica, com isso, ocorre uma modificação da frequência de vibração dos elétrons que são responsáveis pela absorção de um determinado comprimento de onda.

A energia luminosa não foi capaz de alterar o sistema produtor de cor nos óxidos de ferro e cromo, responsáveis pelas cores vermelho e verde, respectivamente.

A cor preta, produzida em última análise por carbono molecular, apresentou algumas mudanças na sua cor, isso indica que a energia luminosa tem a capacidade de produzir micro-reações na superfície do pigmento capaz de degradar o carbono, que é responsável pela absorção de todos os comprimentos de onda da luz visível.

A cor azul é claramente afetada pela luminosidade. As ligações que formam o complexo de cianeto de potássio são lentamente degradadas pela luz, reduzindo quantidade de energia absorvida e conseqüentemente aumentando a quantidade de energia refletida.

Percebeu-se uma grande variabilidade nos resultados, mesmo após a total extinção da cor, como no verde e rosa orgânico. Os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* são afetados pela quantidade de umidade do ambiente. Em dias secos e ensolarados, principalmente o valor de L^* recebia um acréscimo. E em dias chuvosos, com uma alta umidade relativa do ar, o valor de L^* era reduzido. A quantidade de água dentro dos poros altera o índice de refração do cristal de quartzo.

A seguir expõe-se uma comparação gráfica e visual entre as cores em cada ambiente de tratamento, proporcionando um confronto dos resultados obtidos a partir dos parâmetros L^* , a^* e b^* e as modificações da cor captadas em cada caso pelo ΔE^*_{ab} .

Ambiente Escuro

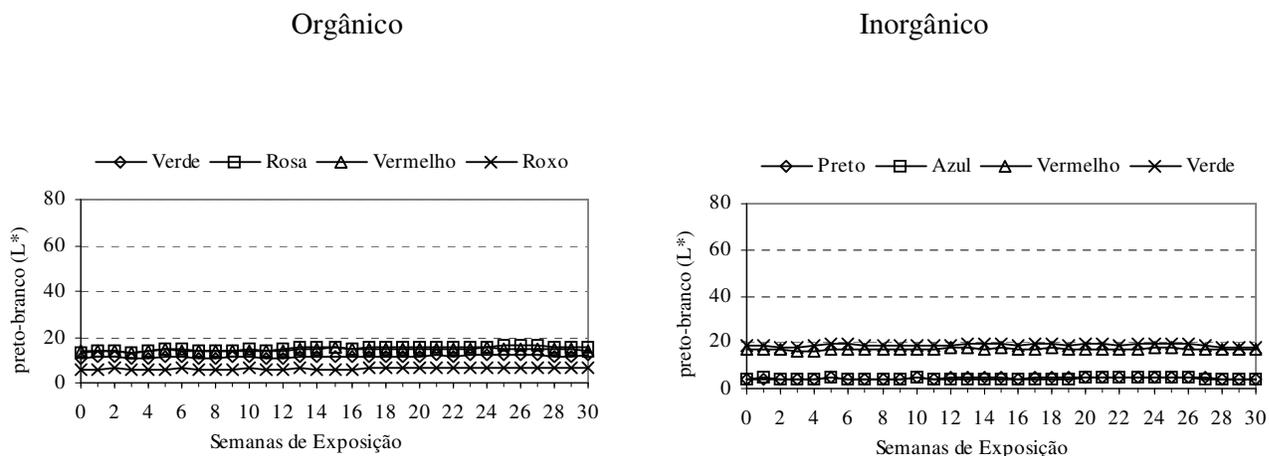


Figura 58: Comportamento do L* no tratamento escuro

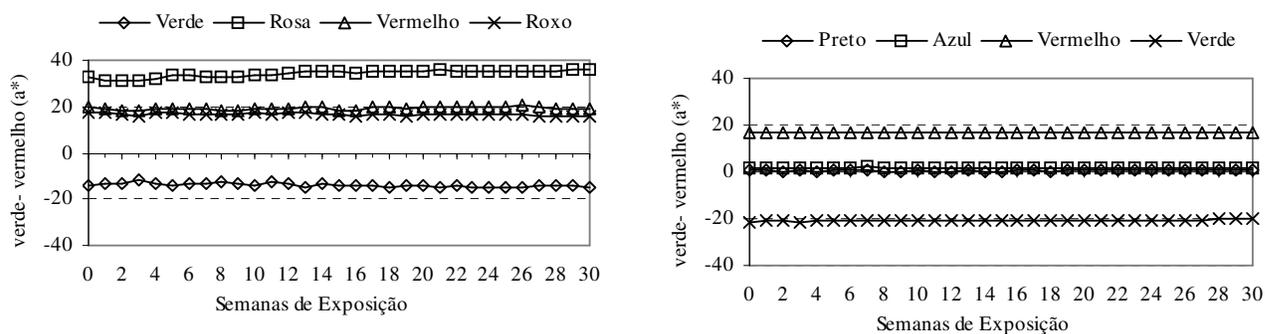


Figura 59: Comportamento do a* no tratamento escuro

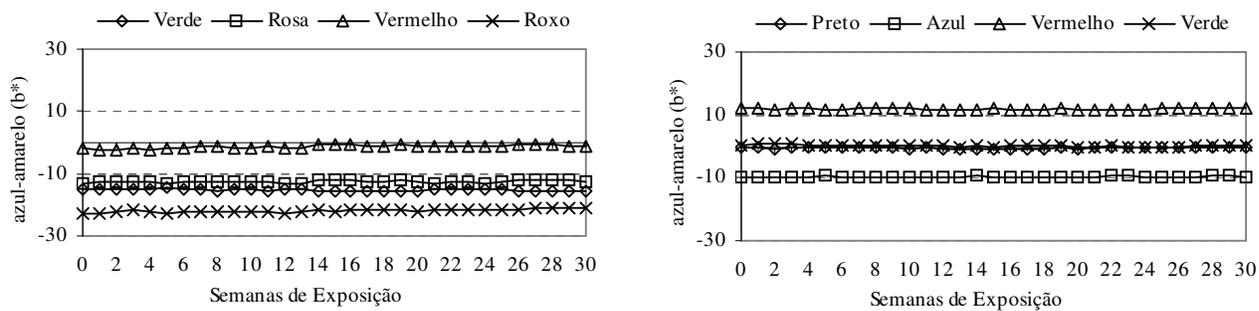


Figura 60: Comportamento do b* no tratamento escuro

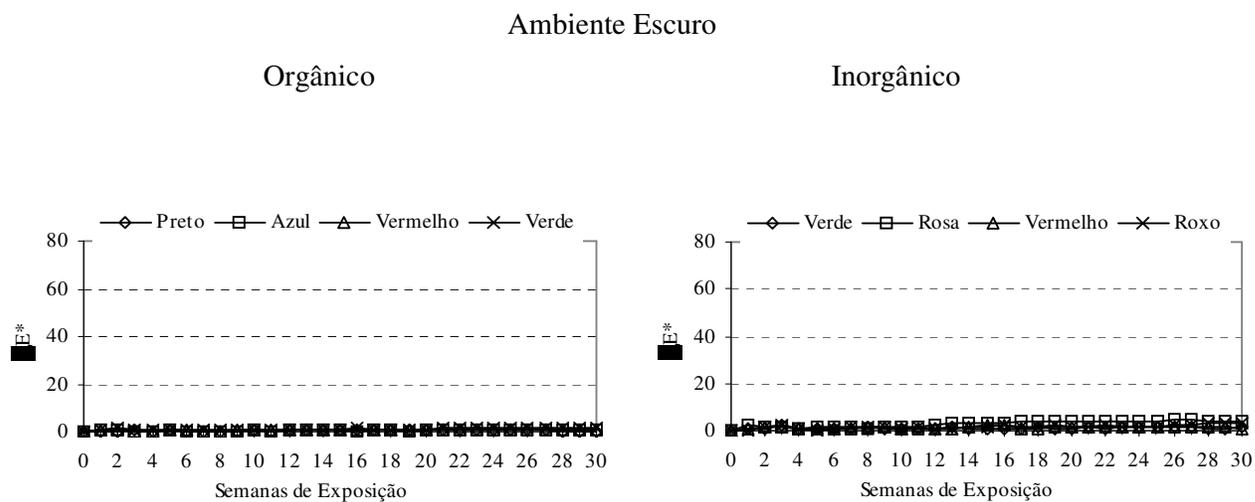


Figura 61: Comportamento do ΔE^*_{ab} no tratamento escuro

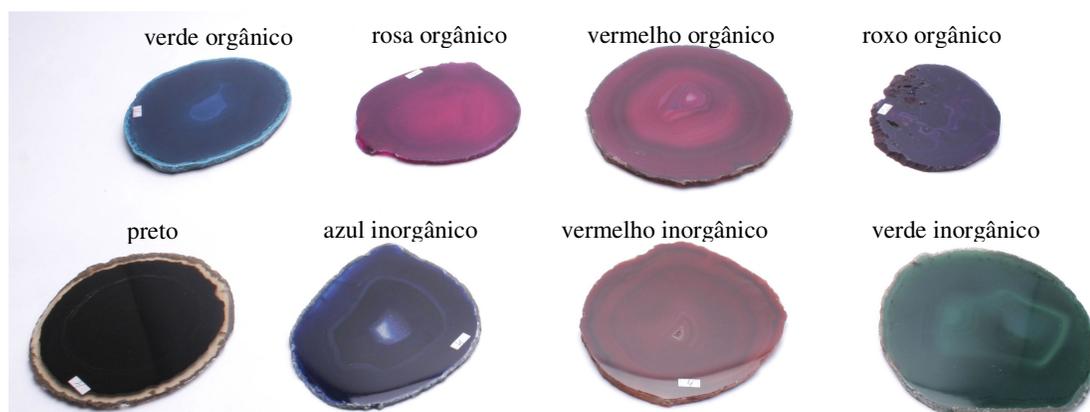


Figura 62: Fotos das chapas de ágatas após 30 semanas de exposição no escuro

Ambiente Doméstico

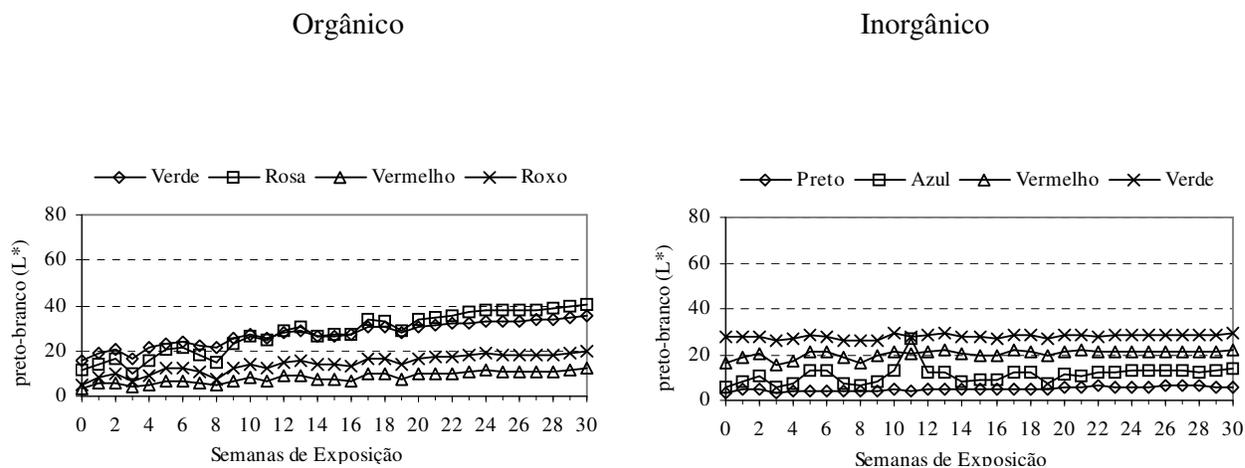


Figura 63: Comportamento do L* no tratamento doméstico

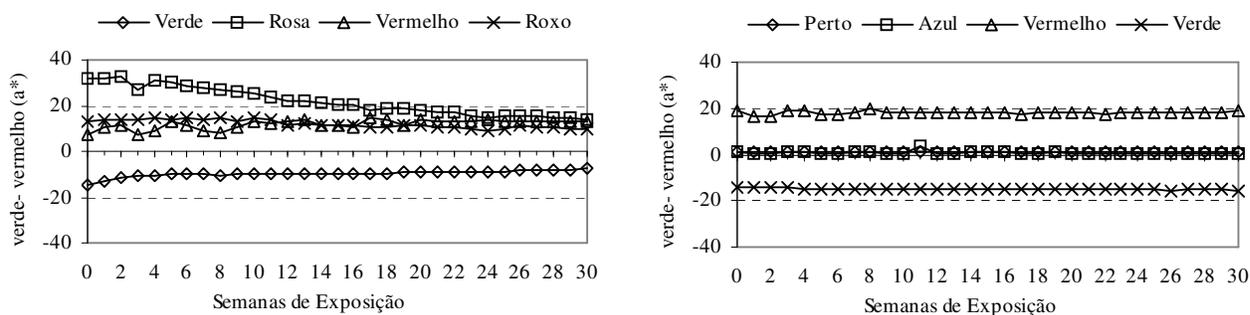


Figura 64: Comportamento do a* no tratamento doméstico

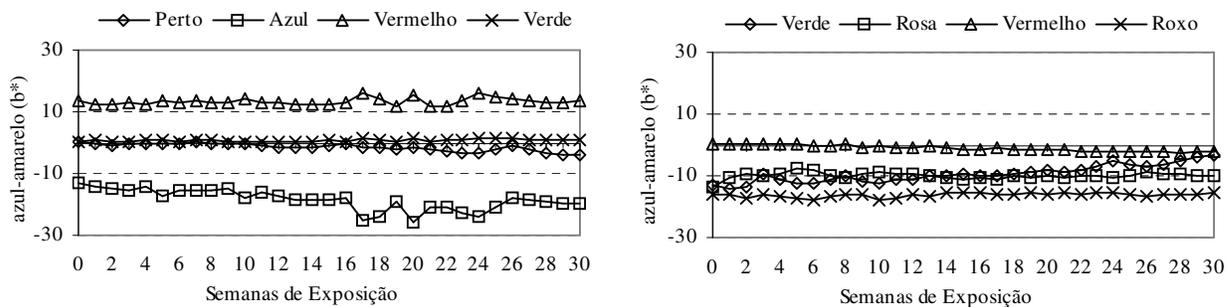


Figura 65: Comportamento do b* no tratamento doméstico

Ambiente Doméstico

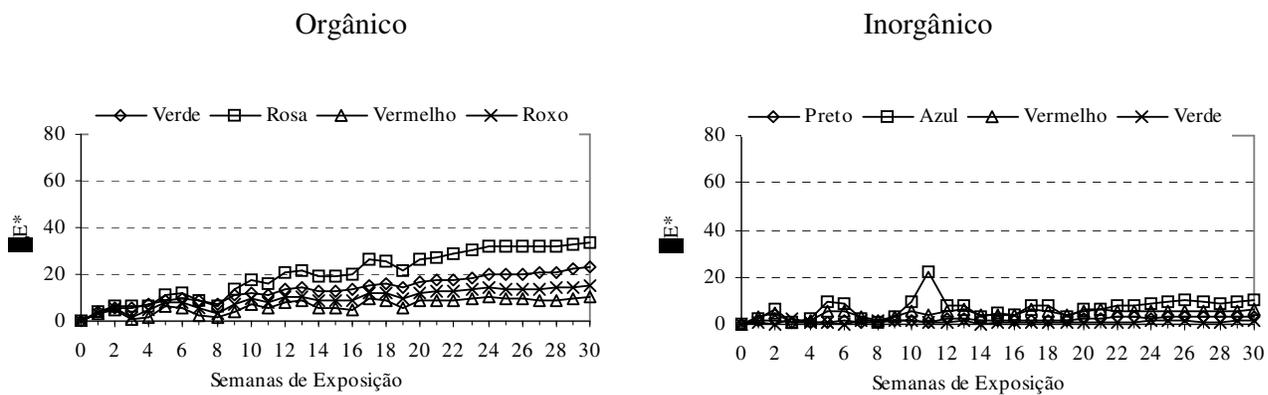
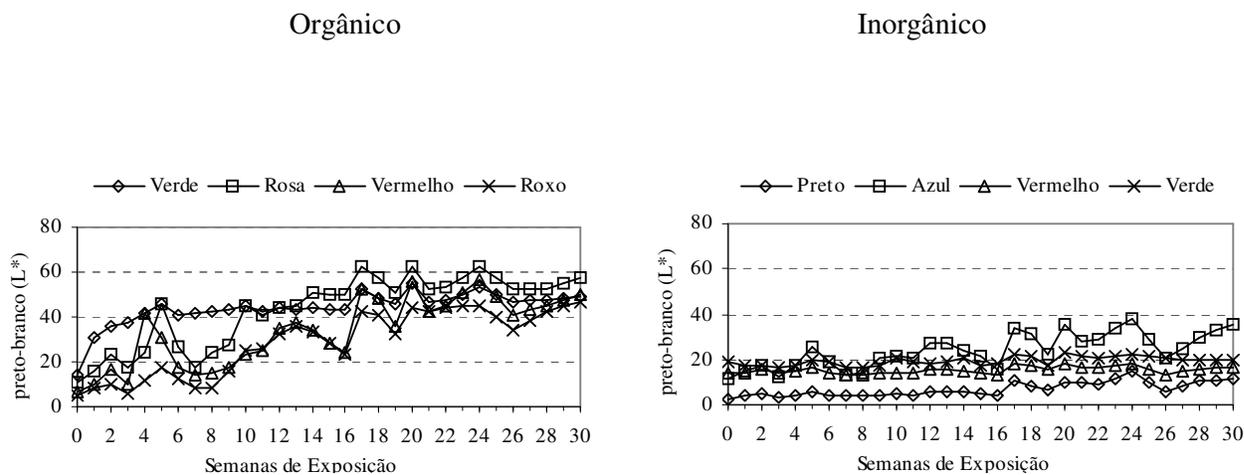
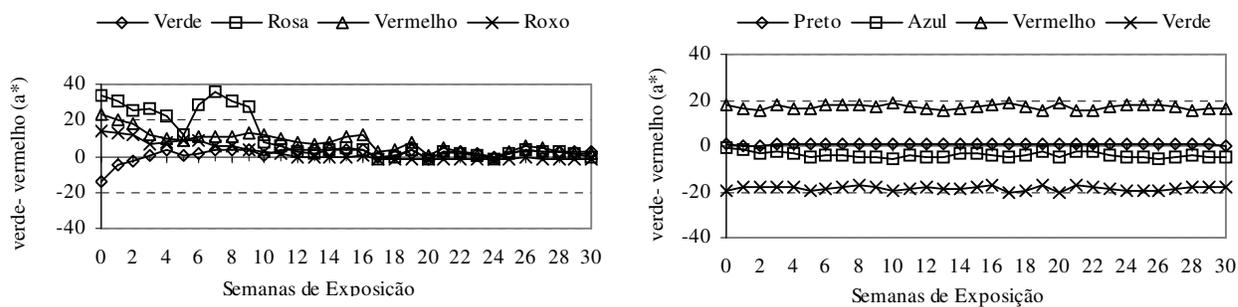
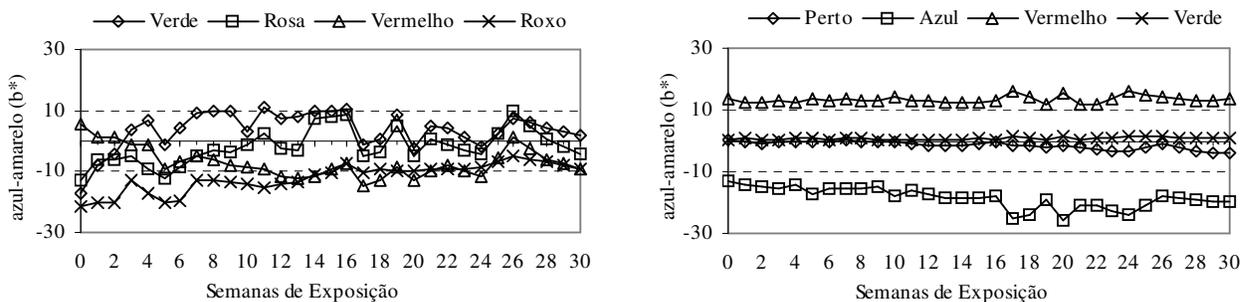
Figura 66: Comportamento do ΔE^*_{ab} no tratamento doméstico

Figura 67: Fotos das chapas de ágatas após as 30 semanas de exposição ambiente doméstico

Ambiente ao ar livre

Figura 68: Comportamento do L^* no tratamento ao ar livreFigura 69: Comportamento do a^* no tratamento ao ar livreFigura 70: Comportamento do b^* no tratamento ao ar livre

Ambiente ao ar livre

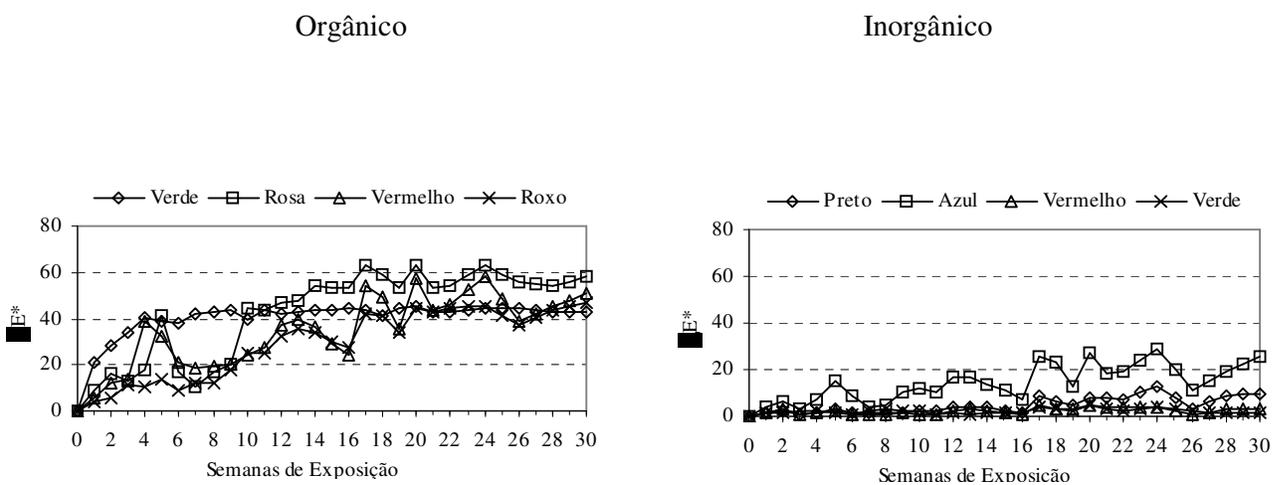
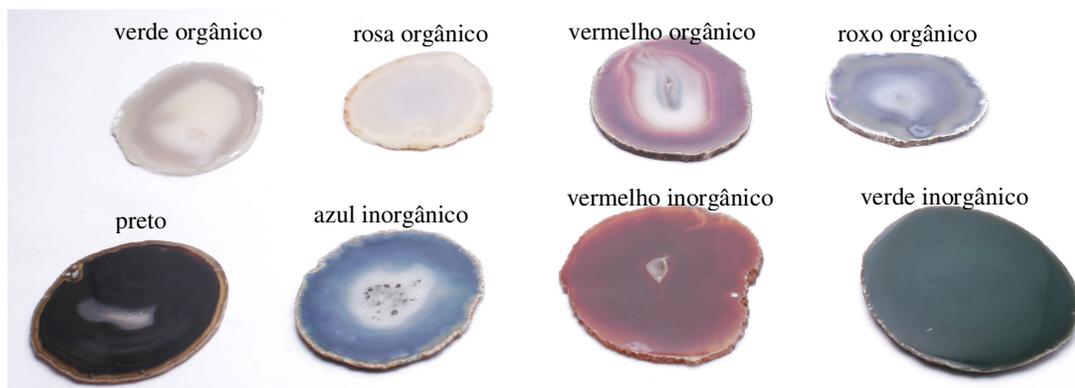
Figura 71: Comportamento do ΔE^*_{ab} no tratamento ao ar livre

Figura 72: Fotos das chapas de ágatas após as 30 semanas de exposição ao ar livre

Por fim, a Tabela 13 que compara os valores de ΔE^*_{ab} obtidos após vinte e sete semanas de tratamento entre os ambientes de exposição, cores e tipos de corantes. Esses valores podem ser comparados com o critério apresentado na Tabela 2, página 47, para avaliar a possível percepção de um observador. Entretanto, deve-se enfatizar que essa perda de cor ocorre gradualmente, não sendo observado no dia a dia por um indivíduo desavisado.

Tabela 13 - Valores comparativos de ΔE^*_{ab} obtidos a partir da colorimetria diferencial em relação aos diferentes corantes empregados no tingimento de ágatas e distintos ambientes de exposição à luz.

Valores máximos de ΔE^*_{ab} (Após 30 semanas de exposição)			Ambiente		
			Escuro	Doméstico	Ao ar livre
Cores	Processo direto	Verde Orgânico	1,35	23,20	42,61
		Rosa Orgânico	4,26	33,86	58,18
		Vermelho Orgânico	1,01	10,55	50,60
		Roxo orgânico	3,06	15,12	46,50
	Processo indireto	Azul Inorgânico	0,49	10,66	25,48
		Vermelho Inorgânico	0,64	5,98	3,27
		Verde Inorgânico	1,74	1,73	1,72
		Preto	0,31	2,93	9,69

6 CONCLUSÕES

a) O sistema colorimétrico CIELAB e a colorimetria diferencial apresentam-se como uma ferramenta eficiente para avaliar a perda de cor em ágatas coloridas artificialmente;

b) Os métodos clássicos de tingimento em verde e vermelho, obtidos a partir dos sais inorgânicos contendo cromo e ferro respectivamente, produzem cores estáveis. Já os procedimentos clássicos para coloração azul e preto obtidos a partir do cianeto de potássio e açúcar respectivamente, apresentam variações, sofrendo um aumento na claridade da cor, isso significa que há um acréscimo da quantidade de energia refletida, podendo ser considerados fotossensíveis;

c) Dos corantes orgânicos estudados (anilinas), todos são degradados pela luz. Dependendo do grau de luminosidade e tempo de exposição, a perda de cor pode ser praticamente total. Contudo a cor produzida pela mistura dos corantes rodamina B e laranja básico, denominado de vermelho sangue, apresentaram os melhores resultados na preservação da cor;

d) Em alguns casos, a perda de cor ocorre de forma diferenciada entre as bandas, ficando as pedras ornamentais com um efeito de bandeamento mais evidente. Isso ocorre em função do tipo do cristal (macrocristalino, microcristalino granular fino, microcristalino fibroso) que compõe a banda;

e) O ambiente ao ar livre é o mais prejudicial para a cor das chapas de ágatas tingidas artificialmente. Das oito cores estudadas apenas o vermelho e o verde inorgânico não apresentaram sensibilidade a este tratamento. Além da luminosidade excessiva determinada pela incidência direta da luz solar, outros fatores como calor, frio, chuva e orvalho contribuíram para a construção da agressividade do ambiente;

f) A luminosidade do ambiente doméstico causa dano à cor das ágatas tingidas com as cores fotossensíveis. Como a mudança de cor é muito lenta, torna-se difícil para um observador perceber as diferenças em um pequeno intervalo de tempo. Além disso, a cor visualizada faz referência à memória visual anterior e não à cor original, impossibilitando a comparação das reais diferenças.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. A coloração artificial de ágatas permite um embelezamento das gemas, agregando valor comercial ao produto, tendo com principal destino o mercado externo. No entanto, poucas empresas de beneficiamento de ágatas tratam de forma adequada os resíduos gerados nos processos de produção. Faz-se necessário um levantamento completo do número de empresas (formais e informais) que estão atuando no segmento produzindo uma radiografia fidedigna da qualidade e quantidade dos resíduos gerados. Caracterizar esses resíduos, tratá-los e definir a melhor forma de disposição final, reduzindo o impacto ambiental;

2. As ágatas que permitem a impregnação de cor são encontradas quase que exclusivamente no Rio Grande do Sul. Sendo que a maioria destas gemas são exportadas no estado bruto com baixo valor agregado. Um estudo direcionado à utilização destas gemas incolores como matriz no desenvolvimento de cores exóticas, com boa aceitação no mercado externo poderia alavancar o setor de gemas e jóias da região;

3. A coloração das ágatas nas cores obtidas por sais inorgânicas é limitada em função do fraturamento que acontece durante o aquecimento e também pela baixa porosidade de algumas gemas. A utilização de anilinas na produção das cores apresenta maior facilidade de manipulação, melhor aproveitamento das gemas e cores exóticas e vivas. Porém, a perda da cor é um fato que deprecia os artefatos. Um estudo sobre o mecanismo da degradação da cor, com o objetivo de encontrar uma forma de evitar este processo e estabilizar a cor impregnada na ágata representaria um impulso tecnológico para o setor.

REFERÊNCIAS

- ANILINAS GAÚCHAS. **Ficha Técnica:** vermelho Z: corante de classe básico indicado para indústria Têxtil, Papelreira, Coureira-Calçadista, etc..., Porto Alegre:[199?].
- ACAUAN, R.B. **Caracterização Geológica e Gemológica das Ametistas e Ágatas de Santana do Livramento, Sudoeste do Rio Grande do Sul.** 2004. 89f. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Geologia da UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- BACI. L.; VINCENZI. M. De.; RAPI. B.; ARCA. B.; BENINCASA. F. Two methods the analysis of colorimetric components applied to plant stress monitoring. **Computers and Eletronics in Agriculture**, v 19, p 167-186, 1997.
- BARROS. A. L. **Avaliação da Degradação Química via NaClO, Fenton e Fotofenton do Corante Rodamina B e do Efluente do Tingimento de ágatas.** 2003. 98f. Dissertação (Mestrado em Química), Cursos de Pós-graduação em Química da UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- BILLMEYER. F.W; SALTZMAN M. **Principles of color technoloy.** New York: Interscience, 1966.
- Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Ágatas do Rio Grande do Sul.** Série Difusão Tecnológica, Brasília,1998.
- Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Perfil Analítico da Ágata.** Rio de Janeiro, boletim nº29, 1974.
- CARISSIMI, E. Colour removal with NaClO of dye wastewater frum na agate-processing plan in Rio Grande do Sul. **Journal Mineral Processing**, v 65, p.203-211, 2002.
- CARISSIMI, E. **Tratamento de Efluentes do Tingimento de Ágatas por Oxidação Química.** 2001. 41f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Departamento de Engenharia Civil da UPF, Passo Fundo, 2001.
- International Commision on Illumination (CIE). **Colorimetry.** 2.ed. Viena, Áustria. CIE Publications nº 15,2, 1986.
- International Commision on Illumination (CIE). **Proceedings of the Eighth Session,** Cambridge, England, 1931.
- DEUTSCHES INSTITUT für NORMUNG (DIN) 6174: Farbmetrische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel, Beuth Verlag, Berlim und Köln 1979.
- DORDET, Y. **La Colorimétrie:** principes et applications. Paris: Editions Eyrolles, 1990. 14f.
- ELIAS, M.; CHARTIER, C.; PREVOT, G.; GARY, H. Gignaud,C, The colour of ochres by their composition, **Materials Science and Engineering B**, v. 127, p. 70-78, 2005.
- FLÖRKE, O. W.; KÖHLER-HERBERTZ. B.; LANGER. K.; TÖNGES I. Water in microcrystalline quartz of volcanic origin agates. **Physics and Chemistry o Minerals**, v. 80, n 4, p. 324-333, 1982.
- FRONDEL, C. Characters of quartz fibers. **American Mineralogist.** Massachussetts, v. 63, p. 17-27, 1978.

- FRONDEL, C. Systematic compositional zoning in the quartz fibers of agate. **American Mineralogist**, v. 70, p. 975-979, 1985.
- GÁMIZ, E.; MELGOSA, M.; SÁNCHEZ-MARAÑÓN, M.; MARTÍN-GARCÍA, J.M.; DELGADO, R. Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins. **Applied Clay Science**, v. 26, p. 269-282, 2005.
- GARLICK, G.D.; JONES, F.T. Deciphering the origin of plume-textured geodes. **Journal of Geological Education**, Arcata, Califórnia, v.38, p.298, 1990.
- GLIESE, R. **Medição Espectrofotométrica de Polpas de Caulim Visando o Controle do Processo de Beneficiamento**. Tese (Doutorado) Engenharia. Programa de Pós-Graduação da UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- GRASSMANN. H. On the theory of compound colors. **Edinburgh and Dublin Philosophical Mag. And J.Sci.** London, v. 7(4), p. 254-264, 1854.
- HUNTER. R.S. Photoelectric tristimulus colorimetry with three filters. **Journal of the Optical Society of America**, New York, v. 32, p. 509-538, 1942.
- HUNTERLAB. **Technical Services Department**, Reston, Virginia, v. 8, n. 7, July 1-15, 1996.
- JUCHEM, P. L.; HOFMEISTER, T.; BRUM, T. M. M. Ágata e ametista do Rio Grande do Sul. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1997. Curitiba, PR. **Anais.....Curitiba: SBG.** v. 2, p. 601-613.
- JUDD. D. B. The 1931 L.C.L. Stabdard Observer and Coordinate System for . Colorimetry. **J. Opt. Soc. Am.**, v. 23, p. 359-374, 1931.
- JUDD. D. B. Color in business, science and industry. **Journal of the Franklin Institute**, v. 254, n. 2, p. 184, 1952.
- KINGERY.W. D. **Introduction to Ceramics**. 2.ed. New York: John Wiley, p. 1032, 1976.
- KNECHT, T. Coloração artificial das ágatas. **Revista da Associação Brasileira de Gemologia**, São Paulo, v.2, n 7, p.1-9, 1957.
- LANDMESSER, M. Sructural characteristics of agate and their genetic significance. **Neues Jahrbuch Miner**, Stuttgart, 1998.
- LANGE. H. E. The color analyser and its applications in the ink industry. **Am. Ink Maker**, n. 38, p. 60-64,67,68,137, 1960.
- LOUKA, N.; JUHEL, F.; FAZILLEAU, V.; LOONIS, P. A novel colorimetry analisys to compare different drying fish processes. **Food control**, v. 15, p. 327-334, 2002.
- LOSANO, R.D. **El Color e su Medicion**. Buenos Aires: Americalle, p. 612, 1978.
- MATTOS, L.E. Ágatas no Brasil. In: **Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia**, Porto Alegre, p.249-259, 1974.
- MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A.J.; VICARIO, I.M.; HEREDIA, F.J. Correlation between visual and instrumental colour measurements of orange juice dilutions: effect of the background. **Food Quality and Preference**, v. 16, p. 471-478, 2005.

- MINOLTA. **Precise Color Communication**: color control from feeling to instrumentation. Osaka, Japan, 1994.
- NASSAU, K. **The Physics and Chemistry of Color**: the fifteen causes of color. New York: John Wiley, 1983.
- NEWTON. I. **Opticks, or a Treatise of the reflections, Refractions, Inflections and Colors of Light**. New York: Dover Publications, 1952 (Reprint based on the 4th Ed. London 1730).
- PETTER, C. O.; GLIESE, R.; SABEDOT, S.; VALIM, A. B. Colorimetric kaolin typologies classification using artificial neural networks. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 2000, Roma. **Proceedings...**Roma, Itália: Elsevier Science Ltd, 2000.
- PETTER C. O. **Princípios de Colorimetria**. Porto Alegre: PPGEM/UFRGS, 2003. Apostila. Porto Alegre 2003.
- PETRY, S.; FULFARO, J.V. **Geologia do Brasil**. São Paulo: USP, 1983.
- SAMPAIO, C. H.; TUBINO, L. C. B. Estudo morfológico da ágata em bruto e sua influência no processo de tingimento industrial em bruto. **Acta Geológica Leopoldensia**, v.20, n.8, p.43-48, 1999.
- SCHNEIDER, I. A. H. I-028 – Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre.
- SPITZER, D.; GOTTENBOS, R.; VAN HENSBERGRN, P.; LUACASSEN, M. A novel approach to color matching of automotive coatings. **Progress in organic coatings**, North Dakota, v. 29, p.335-338, Fevereiro 1996.
- MERCK INDEX. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 12th. ed. Whitehouse Station, N.J.: Merck, 1996.
- TUBINO, L.C. **Tratamento Industrial da Ágata em Bruto no Estado do Rio Grande Do Sul**, 1998. Dissertação (Mestrado), PPGEM, UFRGS. Porto Alegre. 1998.
- TÜCKS, A.; BECK, H. P. The photochromic effect of bismuth vanadate pigments. Part I: Synthesis, Characterizations and lightfastness of pigment coatings. **Journal of Solid States Chemistry**, v. 178, p. 1145-1156, 2005.
- XU, H.; BESUCK, P. R.; LUO, G. HRTEM investigation of microstructures in length-slow chalcedony. **American Mineralogist**, v. 83, p. 542-545, 1998.
- ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. New York, Weinheim, 1987.