

EFEITO DA UMIDADE EM MEDIDAS COLORIMÉTRICAS DE ÁGATAS

Rodrigo de Almeida Silva

Aluno de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Endereço: UFRGS, Campus do Vale, Centro de Tecnologia, LEAmet, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS. E-mail: almeida.silva@ufrgs.br

Carlos Otávio Petter

Professor de Departamento de Minas e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Endereço: UFRGS, Campus do Vale, Centro de Tecnologia, LEAmet, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS. E-mail: cpetter@ufrgs.br

Ivo André Homrich Schneider

Professor de Departamento de Metalurgia e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Endereço: UFRGS, Campus do Vale, Centro de Tecnologia, LEAmet, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS. E-mail: ivo.andre@ufrgs.br

RESUMO

O Estado do Rio Grande do Sul é um dos principais produtores de geodos de ágatas do mundo. As ágatas da região de Salto do Jacuí (RS, Brasil) permitem o tingimento, tornando-se coloridas artificialmente. A colorimetria diferencial tem se mostrado uma valiosa ferramenta no controle de qualidade da coloração de ágatas. Entretanto, observa-se que, nas medidas colorimétricas, existe uma variação decorrente do grau de umidade do ambiente, provocando alterações indesejadas. Assim, foram conduzidos estudos para avaliar as diferenças colorimétricas decorrentes de diferentes níveis de umidade no ambiente. Também se desenvolveu uma metodologia para a padronização da umidade do ar no ambiente de leitura das propriedades colorimétricas das ágatas. A evolução da cor foi avaliada pela técnica de colorimetria diferencial, usando o sistema CIE $L^*a^*b^*$. Os resultados obtidos demonstram que a umidade do ambiente interfere na percepção da cor, produzindo um escurecimento na pedra ornamental.

PALAVRAS-CHAVE: colorimetria, ágatas, umidade

ABSTRACT

The Rio Grande do Sul State is one of the main producers of agates in the world. The agates from Salto do Jacuí (RS, Brazil) can be stained, becoming artificially colored. The differential colorimetry is an efficient tool to control artificially colored agates. However, it was observed that variations in the air humidity cause color alterations. Thus, studies had been carried out to evaluate the differences in colorimetric parameters considering different levels of air humidity. Additionally, a standardization methodology for colorimetric parameters was developed. Color measurements were performed by differential colorimetry technique, using the CIE $L^*a^*b^*$ system. The results obtained demonstrate that environmental humidity alters color perception, producing a darker appearance to the ornamental stone.

KEYWORDS: colorimetry, agates, humidity

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais exportadores de ágatas em estado bruto para o mundo. Este bem gemológico é encontrado no Estado do Rio Grande do Sul, principalmente na região do Planalto Médio (DNPM, 1998).

Para melhorar a beleza das pedras e conseqüentemente aumentar seu valor comercial, desenvolveu-se na Alemanha, no início do século XIX, técnicas para realçar a coloração natural e métodos de tingimento com sais inorgânicos (Knecht, 1957). Segundo Sampaio e Tubino (1999), as ágatas do Rio Grande do Sul têm como característica uma estrutura bandeada. Os grãos de quartzo formam bandas fibrosas, produzindo diferentes graus de porosidade, característica física fundamental para a impregnação dos agentes responsáveis pela coloração artificial.

Atualmente existem duas metodologias de tingimento de ágatas. O método clássico, ou indireto, desenvolvido pelos alemães no século XIX, onde as ágatas são imersas em uma solução que contém íons metálicos (no caso das cores azuis, vermelhas e verdes) ou açúcar (no caso do preto). Esses compostos, após impregnarem nos poros da pedra, são submetidos a uma reação química, com a finalidade de convertê-los em um composto colorido e insolúvel. Neste procedimento, enquadram-se os tingimentos com ferrocianeto de potássio/sulfato de ferro (azul inorgânico), nitrato de ferro/calcinção (vermelho inorgânico), ácido crômico/carbonato de amônio (verde inorgânico) e com açúcar/ácido sulfúrico (preto). No método direto, aplicado mais recentemente, a ágata é imersa em uma solução de um corante orgânico, já com a cor pretendida, não sofrendo reações químicas posteriores ao banho. Neste procedimento enquadram-se a coloração com verde brilhante (verde orgânico), rodamina B (rosa orgânico), cristal violeta (roxo orgânico) e vermelho sangue (vermelho orgânico).

Silva e outros (2005) estudaram a perda da coloração artificial de ágatas. Neste trabalho, os autores observaram uma variabilidade no comportamento da perda de cor, em todos os ambientes estudados (escuro, doméstico e ao ar livre). Essa variação ocorreu em maior intensidade ao ar livre, seguido do ambiente doméstico e do escuro. A hipótese levantada era de que esse comportamento poderia ser causado por variações na umidade relativa do ar.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi investigar efeito da umidade relativa do ar em medidas colorimétricas de ágatas. Para isso, foram conduzidos estudos com chapas de ágatas tingidas artificialmente de verde em ambientes com umidades distintas, temperatura controlada e na ausência de luminosidade.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas duas chapas de ágatas coloridas artificialmente de verde. Uma com o corante orgânico (verde brilhante) e outra com corante inorgânico (óxido de cromo). As chapas apresentavam formato ovóide com diâmetro médio de 12 cm e espessura média de 6 mm. Foram executadas medidas colorimétricas em um ambiente sem umidade (anidro), em um ambiente natural e em um ambiente com alta umidade relativa do ar. O ambiente seco foi simulado colocando a chapa de ágata dentro de um dessecador cheio de sílica gel, onde a umidade relativa do ar foi monitorada por um termo-higrômetro digital e mantida a valores não detectáveis pelo aparelho. A umidade relativa do ar no ambiente natural era a umidade no laboratório, sem colocação das amostras no dessecador (umidade relativa do ar média de 80%). O ambiente úmido também foi simulado dentro de um dessecador, onde a atmosfera foi mantida saturada com água (umidade relativa do ar de 96%). A temperatura foi mantida constante em 22°C bem como a ausência de luminosidade, para as três situações. O equilíbrio de umidade e cor das amostras foi atingido depois de quatro dias de exposição.

Foram confeccionadas máscaras para fixar a chapa de ágata e manter a localização dos pontos analisados constantes, como ilustra a Figura 1. 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 1 - Mascara de leitura da chapa de ágata (tingimento verde inorgânico).

As leituras foram executadas com o auxílio de um espectrofotômetro MINOLTA CM-2600d, com esfera de integração associada a um filtro ultra-violeta. 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 do trabalho, 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 $L^*a^*b^*$ determinado pela CIE (Comissão Internacional de l'Eclairage) (CIE, 1986). Esses parâmetros representam coordenadas de um diagrama tridimensional. O encontro dos três eixos sobre um ponto do diagrama define uma cor, como representado na Figura 2

Para análise dos dados, foi utilizado a colorimetria diferencial (ΔE^*_{ab}), que avalia as diferenças de cor entre duas amostras, representando a sensibilidade de observadores humanos (CIE, 1995). Matematicamente, o parâmetro colorimétrico ΔE^*_{ab} é descrito pela Equação 1:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

onde:

$\Delta L = (L^*_{final} - L^*_{inicial})$; sendo L^* o valor gerado na análise colorimétrica;

$\Delta a^* = (a^*_{final} - a^*_{inicial})$; sendo a^* o valor gerado na análise colorimétrica;

$\Delta b^* = (b^*_{final} - b^*_{inicial})$; sendo b^* o valor gerado na análise colorimétrica;

Sistema Colorimétrico $L^*a^*b^*$

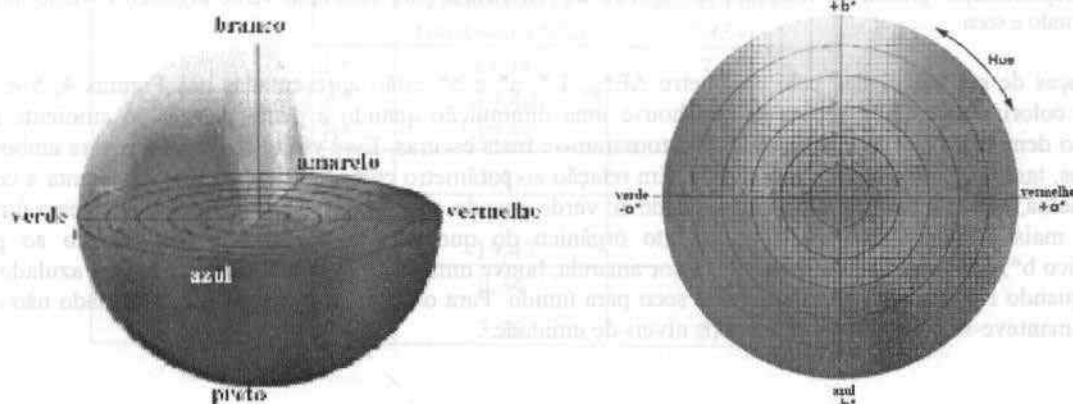


Figura 2 - Representação do espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$; sendo L^* a variação do preto e branco; o eixo a^* representado por (+a) vermelho e (-a) verde; e o eixo b^* representado por (+b) amarelo e (-b) azul (Minolta, 1994).

Na Tabela 1 é apresentada uma classificação utilizada na indústria de tintas para diferentes valores de ΔE^*_{ab} , em função da percepção do olho humano. Naturalmente, como a impressão da sensação que a cor causa aos olhos ocorre no momento em que a cor é visualizada, os observadores humanos conseguem distinguir diferenças de cor entre duas amostras justapostas. O valor numérico de limite do ΔE^*_{ab} para esta percepção é da ordem de 0,2 à 0,5 como citado na literatura (DIN 6174, 1979). Com relação às ágatas, a percepção das mudanças de cor por observadores fica prejudicada em função de não haver uma cor comparativa. No entanto, esta variação na cor pode salientar as diferenças entre as bandas cristalográficas, conferindo a ágata um acréscimo do caráter exótico.

Tabela 1 - Comparação dos valores das diferenças de cor com impressões dos observadores (DIN 6174, 1979).

Diferenças (ΔE^*_{ab})		Classificação
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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta a varredura do espectro de reflectância, na faixa de 400 a 700 nm, para as chapas de ágatas coloridas artificialmente com verde orgânico e inorgânico em ambiente seco e úmido. Os valores demonstram que no ambiente seco a energia é refletida com maior intensidade nas duas amostras. A maior elevação na reflectância para o verde orgânico ocorre no comprimento de onda de 480 nm, atingindo um pico de 7,2% em ambiente seco e 2,6% em ambiente úmido. Já para a chapa colorida com verde inorgânico, a maior reflectância ocorre em 520 nm, com um pico de 5,9% em ambiente seco e 3,9% em ambiente úmido.

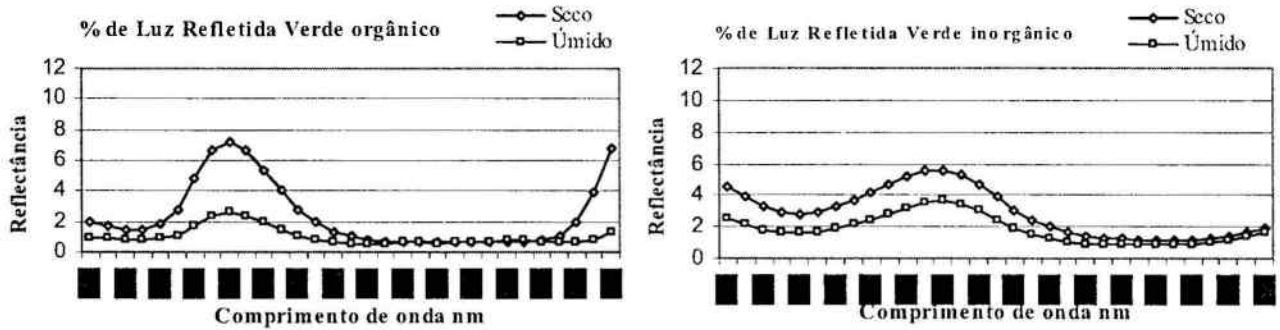


Figura 3: Representação gráfica da varredura do espectro de reflectância para coloração verde orgânico e verde inorgânico em ambiente úmido e seco.

As diferenças de cor calculadas pelo parâmetro ΔE^*_{ab} , L^* , a^* e b^* estão apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6. Para o parâmetro colorimétrico (L^*), repara-se que houve uma diminuição quando a pedra passou do ambiente seco para úmido. Isso demonstra que as chapas de ágatas tornaram-se mais escuras. Esse efeito foi reparado para ambos tipos de tingimentos, tanto orgânico quanto inorgânico. Em relação ao parâmetro colorimétrico a^* , que representa a cor verde e a cor vermelha, houve uma redução da intensidade do verde quando a pedra passou do ambiente seco para úmido. Esse efeito foi mais pronunciado para o tingimento orgânico do que para o inorgânico. Em relação ao parâmetro colorimétrico b^* , que representa a cor azul e a cor amarela, houve uma redução da intensidade do tom azulado do verde orgânico quando a pedra passou do ambiente seco para úmido. Para o verde inorgânico, o tom azulado não existe e o parâmetro manteve-se constante para todos os níveis de umidade.

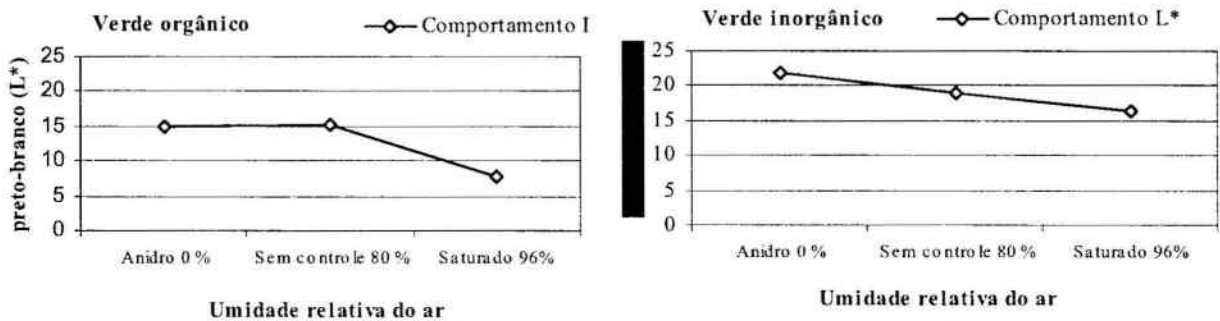


Figura 4: Representação gráfica do parâmetro colorimétrico L^* para coloração verde orgânico e verde inorgânico em ambientes com diferentes umidades.

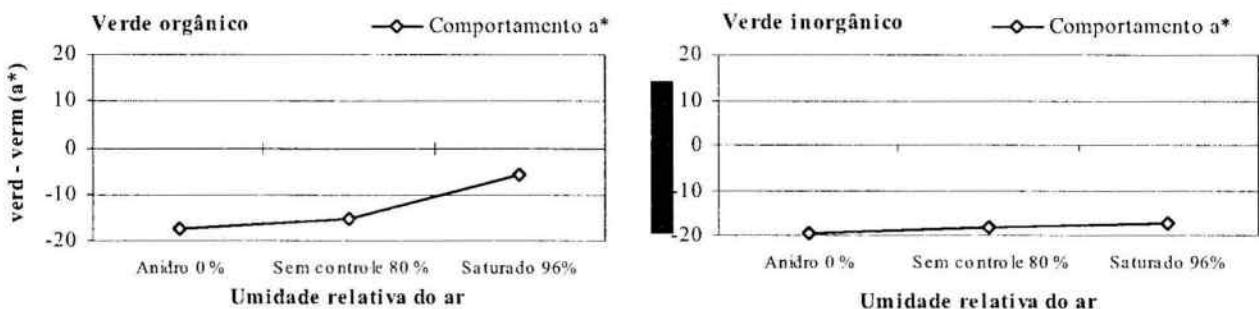


Figura 5: Representação gráfica do parâmetro colorimétrico a^* para coloração verde orgânico e verde inorgânico em ambientes com diferentes umidades.

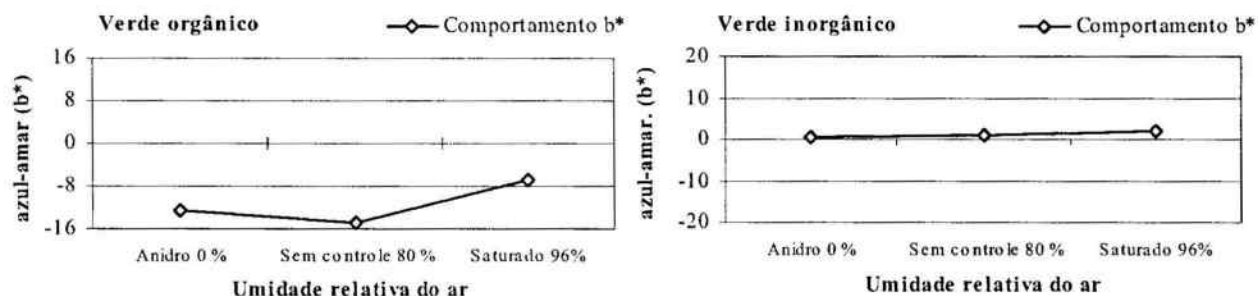


Figura 6: Representação gráfica do parâmetro colorimétrico b^* para coloração verde orgânico e verde inorgânico em ambientes com diferentes umidades.

Por fim, a Tabela 2 demonstra as variações ocorridas nos valores colorimétricos para as cores conferidas pelo verde orgânico e verde inorgânico nos ambientes anidro e saturado. Pode-se verificar que os valores referentes aos parâmetros colorimétricos $L^*a^*b^*$ foram modificados pelo conteúdo de água no ambiente, e que essas modificações são mais acentuadas para a coloração verde orgânico.

Tabela 2 – Parâmetros colorimétricos de ágatas tingidas de verde em ambiente com umidade relativa do ar baixa e alta.

		Baixa umidade relativa do ar (próximo a 0%)	Alta umidade relativa do ar (96%)
Verde orgânico	L^*	14,94	7,85
	A^*	-17,40	-5,71
	B^*	-12,39	-6,74
	ΔE^*_{ab}	3,41	14,58
Verde inorgânico	L^*	21,89	16,36
	A^*	-19,47	-17,14
	B^*	0,34	1,95
	ΔE^*_{ab}	3,26	3,08

Nesse contexto, sugere-se que estudos futuros sejam realizados no sentido de avaliar as alterações promovidas pela umidade nos demais tipos de tingimento, como por exemplo em ágatas coloridas de vermelho inorgânico, vermelho orgânico, roxo orgânico e azul inorgânico. Ainda, futuras investigações podem ser conduzidas no sentido de avaliar o efeito da umidade na perda de cor quando as ágatas são submetidas a luz.

4. CONCLUSÕES

As chapas de ágatas coloridas artificialmente apresentam modificações colorimétricas quando expostas em ambientes com diferentes teores de umidade. A cor produzida pelo corante orgânico Verde Brilhante mostrou-se mais suscetível a modificações causadas pela umidade, quando comparada com as modificações que ocorreram na cor da pedra tingida com óxido de cromo. Os resultados obtidos demonstram que a umidade do ambiente interfere na percepção da cor, produzindo um escurecimento na pedra ornamental.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas para o desenvolvimento do presente trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CIE. Commission Internationale de L'éclairage. Technical Report. CIE 15.2-1986.

CIE. Commission Internationale de L'éclairage. Industrial Colour-Difference Evaluation. CIE 116-1995.

DIN. DEUTSCHE INSTITUT für NORMUNG. DIN 6174. Farbmétrische Bestimmung von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB-Formel, Beuth Verlag, Berlin und Köln 1979.

DNPM. Ágata do Rio Grande do Sul. Série Difusão Tecnológica. Brasília, 1998.

Knecht, T. Coloração Artificial de Ágatas. Revista da Associação Brasileira de Gemologia, v.7, p.1-9, 1957.

Minolta. Precise Color Communications. Color Control from Feeling to Instrumentation, 1994.

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 Leopoldense, v.20, n.8, p.43-48, 1999.

Silva, R.A., Petter, C.O., Schneider.I.A.H., Avaliação da Perda da coloração artificial de ágatas. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. CD ROM, Natal-RN, novembro 2005.

Petter, C.O., Gliese, R., Fundamentos de Colorimetria. Apostila do Curso de Colorimetria. Laprom, 2004.