

UTILIZAÇÃO DA PROGRESSÃO ARITMÉTICA DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA PREVISÃO DA DESCARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE ROCHAS ORNAMENTAIS

USE OF ARITHMETIC PROGRESSION OF THE PEARSON CORRELATION COEFFICIENT FOR PREDICTION OF SURFACE DISTORTION OF ORNAMENTAL ROCKS

Thiago M. BOLONINI¹; Antonio M. GODOY²; Carlos Alberto M. FIGUEIREDO³; Antônio MAURÍCIO³; Manuel F. PEREIRA³

¹Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Jurídicas Econômicas, Depto de Gemologia. End.: Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória – ES. E-mail: thiago.bolonini@ufes.br

²Universidade Estadual Paulista, Av. 24A, 1.515. Rio Claro-SP, Brasil. E-mail: mgodoy@rc.unesp.br

³Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico – IST, Av. Rovisco Pais n° 1. Lisboa, Portugal. E-mails: carlos.m.figueiredo@ist.utl.pt, pcd2045@ist.utl.pt, mfc@ist.utl.pt

Introdução
Contexto Geológico Regional
Materiais e Métodos
Resultados e Discussão
Conclusões
Agradecimentos
Referências

RESUMO - No envelhecimento acelerado de rochas ornamentais em câmara saturada em SO₂, as interações físico-químicas têm o objetivo de simular a exposição das mesmas às chuvas ácidas. As presenças de SO₂, de H₂O, somadas à incidência de radiação solar (externa) permitem a formação fotoquímica do ácido sulfúrico (H₂SO₄) e a correlação entre as digitalizações das superfícies dos corpos de prova, antes e após as exposições ao H₂SO₄, propicia a análise da evolução das alterações causadas. A estimativa do tempo gasto, em anos, para que as alterações descaracterizem totalmente a aparência estética da superfície das amostras é feita com a progressão aritmética do coeficiente de correlação linear de Pearson (r) que permite, quando igual a 0 (zero), afirmar a inexistência de correlação entre imagens de amostras submetidas ao ensaio e suas imagens originais ao natural. Os resultados apontam o *Butterfly Gold* como o mais susceptível à descaracterização estética superficial (3,08 anos), seguido do *Butterfly Green* (3,91 anos) e do *Butterfly Beige* (16,03 anos). Ressalta-se que a descaracterização não implica, necessariamente, em alteração ou comprometimento estrutural ou físico-mecânico da rocha. A concentração do gás na câmara (25 ppm) foi superelevada propositalmente para acelerar o processo de deterioração. É importante lembrar que a câmara simula as condições climáticas em fluxo praticamente contínuo necessitando o pesquisador, para as interpretações, considerar a concentração de SO₂ na atmosfera, a duração das estações chuvosas, a incidência de chuvas ácidas e suas intensidades ao longo de um ano nos diferentes territórios. As previsões aqui realizadas não são impeditivas para aplicação destes materiais em ambientes externos nem tampouco internos, pois procedimentos usuais de limpeza podem ser perfeitamente aplicados para conservação dos mesmos.

Palavras-chave: Envelhecimento acelerado, descaracterização estética, correlação de imagens, coeficiente de correlação linear de Pearson, progressão aritmética.

ABSTRACT - In accelerated aging of dimension stones in SO₂ saturated chamber, the physico-chemical interactions has the purpose of simulate its exposure to acid rain. The presence of SO₂, H₂O, added to incident solar radiation (external) allow the photochemical formation of sulfuric acid (H₂SO₄) and the correlation between scanned surfaces of the specimens, before and after the exposure to H₂SO₄, provides the analysis of the alterations evolution. The estimated time spent, in years, for the changes to promote overall aesthetic distortion of the sample surface appearance is done through the arithmetic progression of the Pearson's linear correlation coefficient (r) allowing, when equal to 0 (zero), assert the lack of correlation between images of samples subjected to the test and your original images. The results indicate the *Butterfly Gold* as the most susceptible to superficial aesthetic decharacterization (3,08 years), followed by the *Butterfly Green* (3,91 years) and *Butterfly Beige* (16,03 years). We emphasize that the decharacterization not necessarily imply in structural or physical-mechanical impairment. The concentration of the gas in the chamber (25 ppm) was intentionally elevated to accelerate the deterioration process. Remember that the camera simulates weather conditions practically in continuous flow requiring the researcher to the interpretations consider the SO₂ concentration at the atmosphere, the duration of the rainy seasons, the incidence of acid rain and its intensity over a year in different territories. The estimates calculated do not prevent the application of these materials as external or internal coatings as usual cleaning procedures can be seamlessly applied to conservation.

Keywords: Accelerated aging, aesthetic decharacterization, correlation of images, Pearson's linear correlation coefficient, arithmetic progression.

INTRODUÇÃO

As rochas ornamentais selecionadas para realização do presente estudo denominadas comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green*, são extraídas no distrito de Itaperuna, município de Barra de São Francisco – ES, Brasil, e encontram-se descritos detalhadamente em Bolonini (2015), Bolonini & Godoy (2017), Bolonini et al. (2017).

Especialistas em rochas ornamentais utilizam imagens, em diversas escalas, como ferramentas para quantificar alterações causadas por fenômenos físicos e/ou químicos decorrentes de intempéries (Figueiredo et al., 2005; Vazquez, 2011; Torquato et al., 2008), para auxiliar na visualização dos resultados de suas análises (Motoki et al., 1999) e para especificação desses materiais rochosos (Aires-Barros et al., 1991a, 1991b, 1991c; Motoki et al., 2006a, 2006b; Gokay & Gundogdu, 2008; Figueiredo et al., 2004).

No que tange a alterabilidade, um dos grandes desafios enfrentados é estimar o tempo necessário para que a superfície de uma determinada rocha (polida ou não) seja totalmente descaracterizada, ou seja, para que ela perca a relação que tinha com sua aparência estética original.

Este trabalho busca auxiliar, com o uso de imagens, na previsão das descaracterizações

estéticas superficiais dos litotipos comercialmente conhecidos como *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green*, frente ao envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em SO₂, com base no coeficiente de correlação linear de Pearson e em progressões aritméticas do mesmo.

No ensaio de envelhecimento acelerado as interações físico-químicas entre temperatura, umidade, presença de SO₂ e as rochas, tem o objetivo de simular sua exposição às chuvas ácidas.

Na câmara a presença de SO₂, de H₂O e a incidência de radiação solar (externa) permitem a formação fotoquímica (Sethi, 1971; McGraw, 1982) do ácido sulfúrico (H₂SO₄) presente nas chuvas ácidas e a correlação entre as digitalizações das superfícies dos corpos de prova, antes e após as exposições, propicia a análise virtual da evolução das alterações causadas.

CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

As rochas estudadas são extraídas no distrito de Itaperuna, Município de Barra de São Francisco, Estado do Espírito Santo, Brasil, em um maciço rochoso intrusivo de alongado com aproximadamente 35 km de eixo maior de direção NE-SW (Figura 1).

Este corpo intrusivo insere-se no contexto do Orógeno Araçuai (Pedrosa-Soares et al., 1992,

2001, 2006, 2007; Martins et al., 2004; Marshak et al., 2006; Alkimin et al., 2007; Noce et al., 2007) que, segundo texto publicado pela CPRM (2007) integraria a Suíte G5, de idade cambriana, possivelmente equivalente a Suíte Intrusiva Aimorés de natureza charnockitoide descrita por Pedrosa-Soares et al. (2007) no âmbito da folha geológica de Mantena-MG.

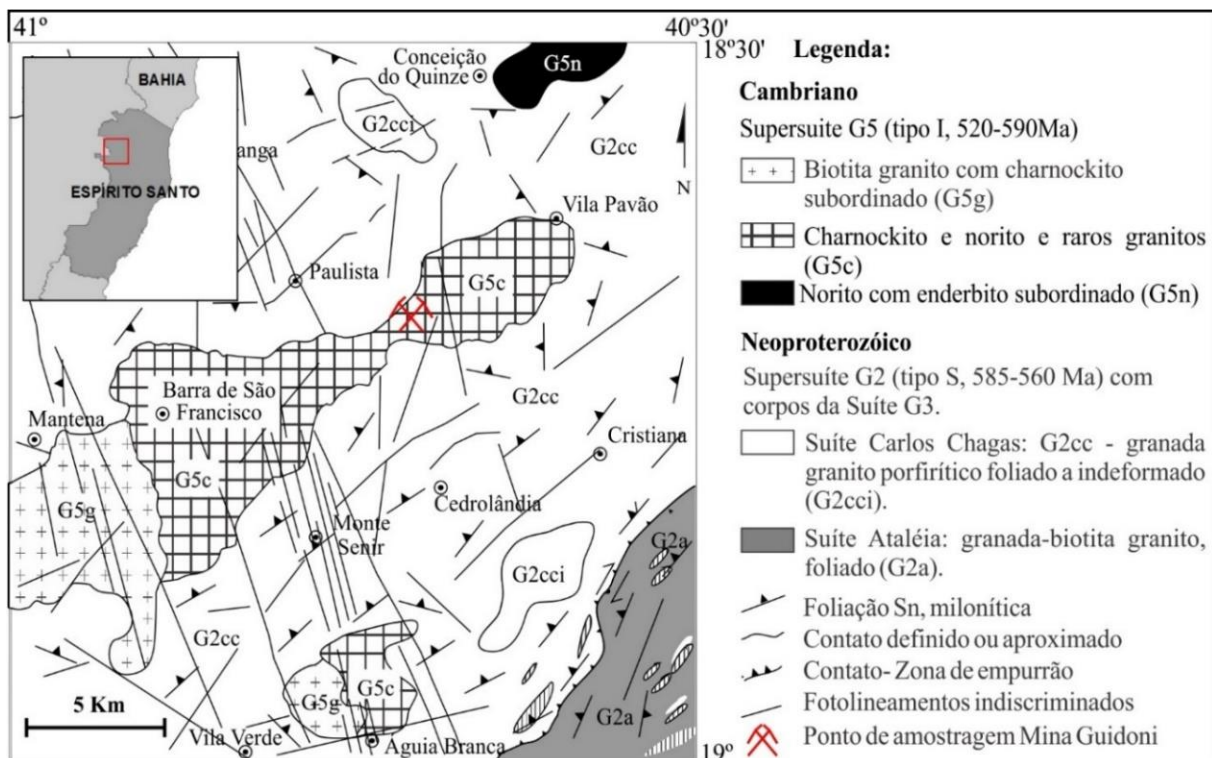


Figura 1 - Mapa geológico, adaptado, da folha Mantena-MG. (Modificado de Pedrosa-Soares et al., 2006).

A suíte G5, de maneira geral, é constituída de intrusões graníticas do Tipo I, livres da foliação regional, cuja ocorrência se limita ao núcleo do orógeno. Estas intrusões podem conter fácies charnockíticas e enderbíticas. Na porção sul do orógeno, em decorrência da exposição de nível crustal mais profundo, são comuns plútons zonados que mostram núcleos (raízes) de composição básica. A composição predominante das intrusões G5 varia de monzogranito a sienogranito,

geralmente porfirítico, com frequentes enclaves máficos e eventuais xenólitos de rocha encaixante (Almeida, 2004).

Roncato Júnior (2009), entretanto, coloca o Orógeno Araçuaí subdivido, na região da folha geológica de Mantena-MG, entre a Cambriana Suíte Intrusiva Aimorés (Charnockito) e a neo-proterozoica Suíte Carlos Chagas (deformada). Tais subdivisões classificam de forma particular o mesmo conjunto de rochas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As rochas ornamentais submetidas aos testes de envelhecimento acelerado em câmara com atmosfera saturada em dióxido de enxofre, denominadas comercialmente como *Butterfly Beige*, *Butterfly Gold* e *Butterfly Green* são extraídas em uma mesma pedreira e correspondem a variedades de quartzo sienitos com hiperstênio de color bege e verde, respectivamente (Figura 2).

Tratam-se de rochas com aspectos petrográficos e mineralógicos bastante similares, diferenciando-se principalmente pelas colorações exibidas. Descrições detalhadas destes litotipos encontram-se em Bolonini (2015), Bolonini & Godoy, (2017) e Bolonini et al. (2017).

O *Butterfly Beige* (Figura 2A) corresponde a um quartzo-sienito com hiperstênio, com textura fanerítica inequigranular, hipidiomórfica, de granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0,2 cm a 4,5 cm, de coloração bege,

estrutura isotrópica, composto por microclínio (62%), plagioclásio (22%), quartzo (11%), granada (3%), biotita e hiperstênio (2%).

O *Butterfly Gold* (Figura 2B) corresponde a um quartzo-sienito com hiperstênio, rocha com textura fanerítica inequigranular, hipidiomórfica, com granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0,2 cm a 4,5 cm, de coloração marrom/ dourada (ferruginosa), estrutura isotrópica, composta por microclínio (58%), plagioclásio (20%), quartzo (16%), granada (3%), biotita e hiperstênio (3%).

O *Butterfly Green* (Figura 2C), também corresponde um quartzo-sienito com hiperstênio, rocha alotriomórfica, com textura fanerítica inequigranular, com granulação grossa a porfirítica com cristais que variam de 0,2 cm a 4 cm, de coloração verde, estrutura isotrópica, composta por microclínio (58%), plagioclásio (20%), quartzo (13%), granada (6%), biotita e hiperstênio (3%).

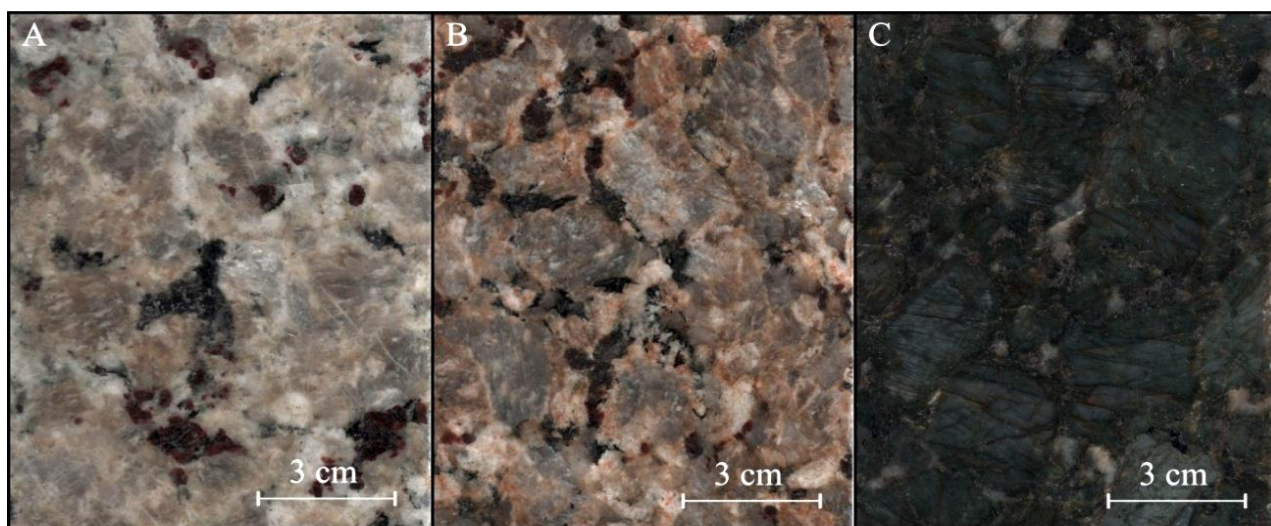


Figura 2 - Fotografias dos litotipos utilizados.

Legenda: A) *Butterfly Beige*; B) *Butterfly Gold*; C) *Butterfly Green*.

As dimensões e as quantidades de corpos de prova utilizados para cada amostra (litotipo) estão relacionadas na tabela 1.

A câmara climática utilizada foi uma Fitoclima 300EDTU Aralab, configurada (Tabela 2) para passar por períodos intercalados

de 7 horas com temperatura interna de 60°C e 30% de umidade (seguimentos 4 e 5) e 6 horas com 25°C e 95 % de umidade (seguimento 6), com concentração de gás (SO₂) em 25 ppm.

Os períodos supracitados equivalem, somados, ao tempo diário médio de insolação a que as rochas são submetidas (das 5:30h às 18:30h *e.g.*) e o tempo excedente (seguimentos 1,

2, 5 e 7) é o que a câmara gasta para ligar e se estabilizar nas configurações de temperatura e umidade.

A câmara foi programada para realizar períodos ininterruptos de 25 ciclos, com avaliações visuais entre as exposições. A relação de todos os procedimentos adotados pode ser visualizada na tabela 3.

Tabela 1 - Quantidades e dimensões dos corpos de prova utilizados para o ensaio.

Amostras	Quantidades		Ciclos					Forma e dimensões (cm)
	Individual	Total	0	25	50	75	100	
<i>Butterfly Beige</i>	5	15	Os corpos de prova utilizados foram os mesmos para todos os ciclos					Paralelepípedos de 10 x 15 x 02
<i>Butterfly Gold</i>	5							
<i>Butterfly Green</i>	5							

Tabela 2 - Configuração do teste de envelhecimento acelerado.

Propriedade	Um ciclo* (segmentos)						
	1	2	3	4	5	6	07**
Temperatura (°C)	25	25	60	60	25	25	25
Umidade (%)	95	95	30	30	95	95	95
Tempo (h)	0	1	1	6	1 h 30min.	6	1 min
Segmento seguinte	2	3	4	5	6	3	7

Notas: *Depois do 6º segmento, o programa retorna automaticamente para os segmentos de 3 a 6, por 24 vezes, antes de ir para o 7º e último segmento; ** Este segmento só irá rodar depois de completados todos os outros ciclos (3º ao 6º segmento), ou seja, no 25º ciclo.

Tabela 3 - Etapas e procedimentos adotados para realização dos trabalhos.

Ciclos	Etapa 1 (Laboratório)	Etapa 2 Pré-processamento (Corel Draw X6)	Etapa 3 Correlação (ImageJ)	Etapa 4 (Cálculos: Excel 2007)
0 (Natural)	Análise macroscópica preliminar; Digitalização (<i>TIFF</i> , <i>RGB</i> 24bits, 600 dpi); Análise visual (lupa binocular óptica); Inserção da câmara.	Sobreposição; Ajuste de rotação; Recorte (9x14cm); Conversão: <i>TIFF/JPEG</i> e <i>RGB</i> 24bits/ Escala de cinza 8bits.	Correlação de imagens: Natural-Natural	Coefficiente de correlação linear de Pearson (=1 correlação perfeita); Progressão aritmética para a total descaracterização e; Tempo em anos.
25	Análise macroscópica; inserção da câmara.	-	-	-
50	Análise macroscópica; Digitalização (<i>TIFF</i> , <i>RGB</i> 24bits, 600 dpi); Análise visual (lupa binocular óptica); Inserção da câmara.	Sobreposição; Ajuste de rotação; Recorte (9x14cm); Conversão: <i>TIFF/JPEG</i> e <i>RGB</i> 24bits/ Escala de cinza 8bits.	Correlação de imagens: Natural-50 ciclos	Coefficiente de correlação linear de Pearson; Progressão aritmética para a total descaracterização e; Tempo em anos.
75	Análise macroscópica; inserção da câmara.	-	-	-
100	Análise macroscópica; Digitalização (<i>TIFF</i> , <i>RGB</i> 24bits, 600 dpi); Análise visual (lupa binocular óptica).	Sobreposição; Ajuste rotação; Recorte (9x14cm); Conversão: <i>TIFF/JPEG</i> e <i>RGB</i> 24bits/ Escala de cinza 8bits.	Correlação de imagens: Natural-100 ciclos	Coefficiente de correlação linear de Pearson; Progressão aritmética para a total descaracterização e; Tempo em anos.

A Etapa 1, laboratorial, é a fase de aquisição dos dados (imagens, observações, anotações e interpretações acerca da ausência ou do surgimento de peculiaridades em cada corpo de prova, amostra ou litotipo).

Nela foram utilizadas, além da câmara Fitoclima 300EDTU, uma câmera Nikon Coolpix P510, uma lupa binocular óptica Nikon SMZ645 e uma impressora multifuncional para digitalização Epson com resolução máxima de 600 dpi.

Ressalta-se que a descaracterização medida é a superficial e que as amostras não passaram por qualquer limpeza entre os intervalos de exposição, sendo que a imagem digitalizada após 100 ciclos representa o acúmulo das exposições (ciclos) anteriores.

Na Etapa 2, pré-processamento, a sobreposição das imagens foi feita para garantir que qualquer pixel tivesse as mesmas coordenadas (X, Y) tanto na imagem digitalizada

ao natural quanto nas digitalizadas após os ciclos necessitando, em alguns casos, do ajuste de rotação para correção de seu posicionamento.

As imagens originais possuem dimensões de 10 x 15cm adquiridas em formato TIFF (*Tagged Image File Format*) no padrão de cor RGB e em 24 bits, contudo, foram realizados cortes nas dimensões 9x14cm para evitar ruídos de borda. Foi também realizada a conversão para o formato JPEG (*Joint Photographic Experts Group*) e depois para escala de cinza em 8bits possibilitando sua utilização no *ImageJ*.

A Etapa 3, consiste na correlação entre duas imagens e foi feita no *software* livre e de estrutura aberta *ImageJ* (NIH, 2014a), com o auxílio do *plugin Image Correlator* (NIH, 2014b) que compara um pixel em uma imagem ou *raster* com o pixel de mesma coordenada (Agora, X = Valor de X, Y da imagem ao natural; Y = Valor de X, Y imagem após os ciclos) na imagem a ser correlacionada, como na figura 3.

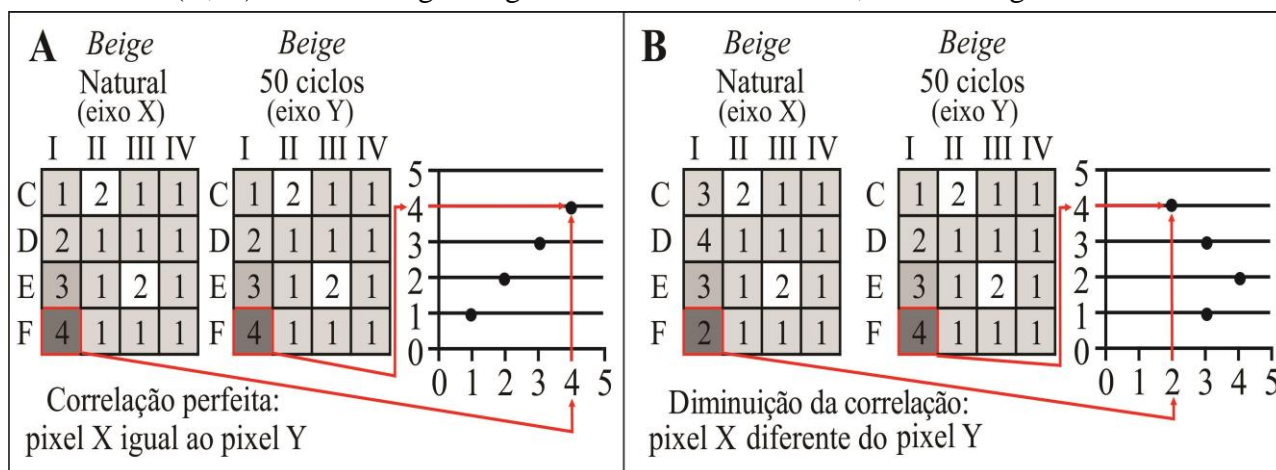


Figura 3 - Representação do método utilizado para correlacionar imagens.

Legenda: **A)** Exemplo de ausência de descaracterização; **B)** Exemplo de descaracterização; Eixos X e Y da imagem referem-se ao gráfico de correlação entre o valor do pixel na imagem Natural (X) e o valor do pixel na imagem 50 ciclos (Y).

As imagens são então correlacionadas na seguinte ordem: Natural (0 ciclo) e 50 ciclos; Natural (0 ciclo) e 100 ciclos.

Sendo que a correlação entre Natural (0 ciclo) e Natural (0 ciclo) corresponderá sempre ao padrão de imutabilidade das imagens (correlação perfeita).

O *Image J*, na sequência, fornece uma planilha com os valores X e Y (X= valor do pixel na digitalização ao natural e Y = valor do pixel na digitalização após os ciclos) para cada correlação. Estes valores são utilizados para calcular, no *software* Excel, o Coeficiente de Correlação Linear de Pearson (r), de acordo com a equação 1 (Excel, 2013).

$$r = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad r \in [-1, 1] \quad \text{Eq. (1)}$$

onde: x = valor do pixel na imagem ao natural; \bar{x} = Média aritmética para os valores dos pixels na imagem ao natural; y = valor do pixel na imagem que se quer correlacionar; \bar{y} Média aritmética para os valores dos pixels na imagem que se quer correlacionar.

O valor de r é então calculado para cada corpo de prova, ou seja, 5 vezes para cada litotipo e 3 para cada correlação, totalizando 45 cálculos (15 para o *Beige*, 15 para o *Gold* e 15 para o *Green*). Para simplificar o resultado, foram calculadas as médias entre os cinco corpos de prova de cada litotipo e seus respectivos desvios padrões,

diminuindo a quantidade de valores de r para 3 em cada correlação (total de 9 resultados).

As correlações foram identificadas de modo a representar a imagem ao natural e a imagem do ciclo que se deseja correlacionar, como: $r0_0$, correlação entre a imagem digitalizada ao natural

e ela própria; $r0_{50}$, correlação entre a imagem ao natural e a imagem após 50 ciclos; $r0_{100}$, correlação entre a imagem ao natural e a imagem após 100 ciclos. A classificação do valor de r segue a tabela 4 e a figura 5, adaptadas de Souza (2008), Cohen (1988) e Dancey & Reidy (2006).

Tabela 4 - Classificação relacionada ao Coeficiente de Correlação de Pearson.

Coeficiente de Correlação Linear de Pearson (r)	Correlação	Descaracterização da rocha
$r = 1$	Perfeita Positiva	Nula
$0,8 \leq r < 1$	Forte positiva	Fraca
$0,5 \leq r < 0,8$	Moderada positiva	Moderada
$0,1 \leq r < 0,5$	Fraca positiva	Considerável
$0 < r < 0,1$	Ínfima positiva	Forte
0	Nula	Total descaracterização
$-0,1 < r < 0$	Ínfima negativa	Forte
$-0,5 < r \leq -0,1$	Fraca negativa	Considerável
$-0,8 < r \leq -0,5$	Moderada negativa	Moderada
$-1 < r \leq -0,8$	Forte negativa	Fraca
$r = -1$	Perfeita negativa	Nula

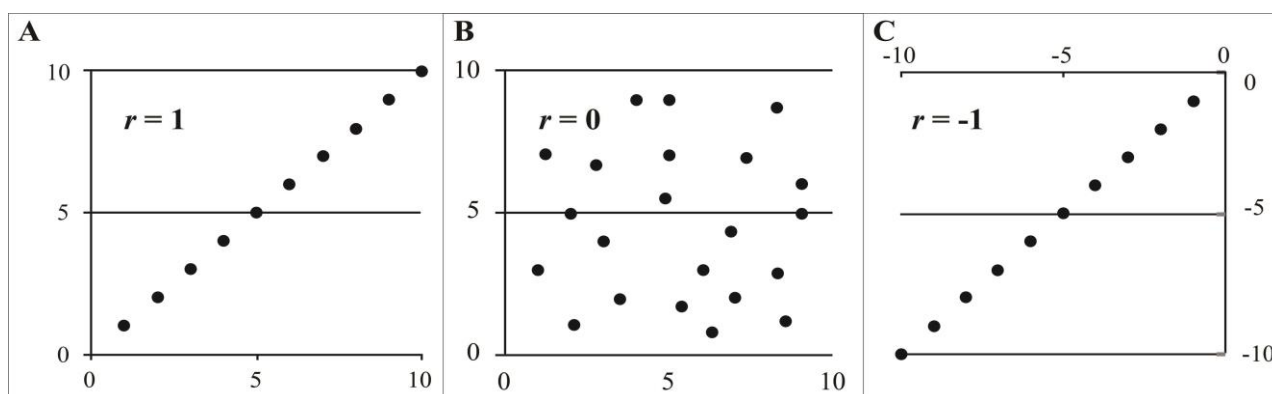


Figura 5 - Ilustração dos valores extremos de r .

Legenda: **A)** Perfeita positiva/Descaracterização Nula; **B)** Correlação Nula/Total descaracterização; **C)** Perfeita negativa/Descaracterização Nula.

Com os valores de r calculados, o passo seguinte é determinar quando seu valor será igual a zero (0), levando em consideração os valores adquiridos com os cálculos ao longo das correlações realizadas.

Adotando que os valores de r ao longo das correlações se organizarão em progressão aritmética (P.A.), objetiva-se então encontrar a quantidade de ciclos que serão necessários para que a imagem digitalizada, após as exposições ao teste de envelhecimento acelerado, perca totalmente sua correlação com a imagem digitalizada da mesma ao natural.

Neste momento, com r igual a zero, a amostra (imagem) estará totalmente descaracterizada, não apresentando qualquer correlação com a original (Natural). Para chegar ao resultado ($r = 0$) utiliza-se a equação do termo geral de uma Progressão Aritmética (equação 2).

$$a_n = a_1 + (n - 1) \cdot k \quad \text{Eq. (2)}$$

onde: a_n = valor no n ésimo termo; a_1 = 1º termo da P.A.; n = número de termos da P.A. e; k = razão da P.A.

Adotando que os valores das correlações $r0_0$ terão valor igual a 1, sempre e para quaisquer amostras, utilizaremos os valores de $r0_{50}$ e $r0_{100}$ como termos iniciais da P.A., sendo $r0_{50}$ o 1º termo e $r0_{100}$ o 2º termo a_n será igual a zero (0) pois o que se quer encontrar é o tempo que a amostra levaria para chegar a este valor (total descaracterização), portanto o tempo será igual a quantidade de ciclos ou de termos n . Invertendo os termos da equação 2 temos que:

$$n = \left(\frac{a_n - a_1}{k} \right) + 1 \quad \text{Eq. (3)}$$

Cada ciclo equivale, como dito anteriormente, a um período de 13 horas de insolação. Considerando que só é possível que haja um ciclo

desses ao longo de 1 dia (24 horas), dá-se que um ciclo dentro da câmara equivale a um dia fora dela (ao ar livre).

Logo, a cada 50 ciclos a câmara simula 50 dias de exposição ao ar livre em condições hipotéticas.

Para começar a calcular o tempo aproximado em anos t_y , é necessário multiplicar o número de termos da P.A. (n) pela quantidade de ciclos que cada termo representa (50 ciclos = 50 dias) e dividir por 365 dias (1 ano) como pode ser visualizado na equação (4), onde t corresponde

ao tempo em anos com concentração do gás em 25ppm.

$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Em seguida, considerando uma região com uma estação chuvosa bem definida (2 meses no verão, e. g.), com o uso da equação 5 saberemos quantos anos a amostra levará para chegar a total descaracterização (t_y) com a concentração do gás em 25 ppm.

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{2 \text{ meses}} \quad \text{Eq. (5)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização de todos os cálculos do valor de r com o uso da equação 1, no Excel, demonstram-se (tabela 5) os resultados para as correlações $r0_50$ e $r0_100$ ciclos.

Ao aplicar as equações 13, 14 e 15 para as amostras temos:

- Para o *Butterfly Beige*:

Aplicando a equação 3:

- 1º Termo (a_1) = $r0_50 = 0,56$
- 2º Termo (a_2) = $r0_100 = 0,53$
- Razão (k) = (2º termo – 1º termo) = ($r0_100$

$$- r0_50) = 0,53 - 0,56 = - 0,03$$

- Valor do n ésimo termo (a_n) = 0 (total descaracterização)
- Número de termos da P.A.

$$(n) = \left(\frac{a_n - a_1}{k} \right) + 1 = \left(\frac{0 - 0,56}{-0,03} \right) + 1 = 19,50$$

Como só existem termos de números inteiros em uma P.A. adota-se o termo que é consecutivo ao valor do termo de n calculado, nesse caso o 20º.

Logo, a P.A. terá a configuração presente na tabela 6.

Tabela 5 - Resultados de r para as imagens das amostras testadas.

Litotipo	Coeficientes de correlação linear de Pearson (r)			
	$r0_50$		$r0_100$	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
<i>Butterfly Beige</i>	0,56	0,05	0,53	0,02
<i>Butterfly Gold</i>	0,69	0,07	0,44	0,08
<i>Butterfly Green</i>	0,37	0,06	0,27	0,06

Tabela 6 - Progressão aritmética para o *Butterfly Beige*.

Termos	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º	8º	9º	10º
Ciclos (dias)	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Valor de r	0,56	0,53	0,50	0,47	0,44	0,41	0,38	0,35	0,32	0,29
Termos	11º	12º	13º	14º	15º	16º	17º	18º	19º	20º
Ciclos (dias)	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
Valor de r	0,26	0,23	0,20	0,17	0,14	0,11	0,08	0,05	0,02	-0,01

Como o valor de r igual à zero (0) está entre os termos 19º e 20º, efetua-se então os cálculos do tempo aproximado, em anos, usando o 20º termo na equação 4.

$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} = \frac{20 \times 50}{365} = \frac{1000}{365} = 2,67 \text{ anos}$$

Ao aplicar a equação 5, convertemos o tempo t (com concentração do gás em 25ppm) considerando a estação chuvosa, calculando o valor de t_y .

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{3 \text{ meses}} = \frac{2,67 \times 12}{2} = 16,03 \text{ anos.}$$

O tempo que será gasto pela amostra para que fique totalmente descaracterizada ($r = 0$) é de 16,03 anos, mostrando uma descaracterização moderada (figura 6) com $r_{0_50} = 0,56$ e $r_{0_100} = 0,53$ ficando dentro do intervalo $0,5 \leq r < 0,8$ no tempo que a amostra ficou dentro da câmara (100 ciclos).

- Para o Butterfly Gold:

Aplicando a equação 3:

- 1º Termo (a_1) = $r_{0_50} = 0,69$

- 2º Termo (a_2) = $r_{0_100} = 0,44$
 - Razão (k) = (2º termo - 1º termo) = ($r_{0_100} - r_{0_50}$) = $0,44 - 0,69 = -0,25$
 - Valor do enésimo termo (a_n) = 0
- Número de termos da P.A.

$$(n) = \left(\frac{a_n - a_1}{k} \right) + 1 = \left(\frac{0 - 0,69}{-0,25} \right) + 1 = 3,74$$

Como só existem termos de números inteiros em uma P.A. adota-se o termo consecutivo ao do valor de n calculado, nesse caso o 4º. Logo, a P.A. terá a configuração presente na tabela 7.

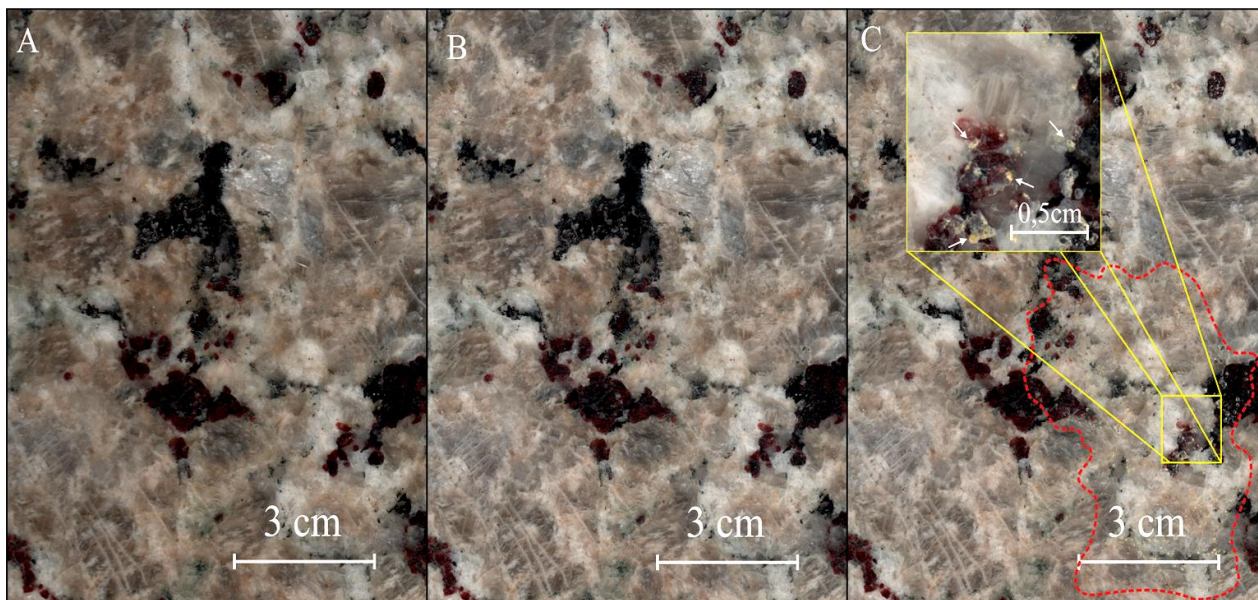


Figura 6 - Exemplo de parte de um corpo de prova do *Butterfly Beige* utilizado no ensaio.
Legenda: **A)** Ao Natural (0 ciclo); **B)** Após 50 ciclos; **C)** Após 100 ciclos. As setas brancas no destaque em amarelo indicam o material cristalizado, provavelmente sulfatos e/ou argilominerais. Área atacada delimitada em vermelho.

Tabela 7 - Progressão aritmética para o *Butterfly Gold*.

Termos	1º	2º	3º	4º
Ciclos (dias)	50	100	150	200
Valor de r	0,69	0,44	0,19	0,06

Como o valor de r igual à zero (0) está entre os termos 3º e 4º, efetua-se então os cálculos do tempo aproximado, em anos, a partir do 4º termo usando a equação 4.

$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} = \frac{4 \times 50}{365} = \frac{200}{365} = 0,51 \text{ ano.}$$

Ao aplicar a equação 5, convertemos o tempo t (com concentração do gás em 25ppm) considerando a estação chuvosa, calculando o valor de t_y .

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{3 \text{ meses}} = \frac{0,51 \times 12}{2} = 3,91 \text{ anos.}$$

O tempo gasto pela amostra para ficar

totalmente descaracterizada ($r = 0$) será de 3,91 anos e já puderam ser visualizados no ensaio os primeiros efeitos da descaracterização nos corpos de prova (Figura 7).

Para o *Butterfly Gold*, a classificação quanto a descaracterização para 100 ciclos já apresenta valores ($r_{0_50} = 0,69$; $r_{0_100} = 0,44$) que vão da classificação moderada ($0,5 \leq r < 0,8$) a considerável ($0,1 \leq r < 0,5$) mostrando, a partir destes valores, sua maior propensão à descaracterização estética superficial em relação ao *Butterfly Beige* e ao *Butterfly Green*.

- Para o Butterfly Green:

Aplicando a equação 3:

- 1º Termo (a_1) = $r_{0_50} = 0,37$
- 2º Termo (a_2) = $r_{0_100} = 0,27$
- Razão (k) = (2º termo - 1º termo) = ($r_{0_100} - r_{0_50}$) = $0,27 - 0,37 = -0,10$
- Valor do enésimo termo (a_n) = 0
- Número de termos da P.A.

$$(n) = \frac{a_n - a_1}{k} + 1 = \frac{0 - 0,37}{-0,10} + 1 = 4,76$$

Logo, a P.A. terá a configuração presente na tabela 8.

Tabela 8 - Progressão aritmética para o *Butterfly Green*.

Termos	1°	2°	3°	4°	5°
Ciclos (dias)	50	100	150	200	250
Valor de <i>r</i>	0,37	0,27	0,17	0,07	-0,02

Como o valor de *r* igual à zero (0) está entre o termo 4° e o 5°, efetua-se então os cálculos do tempo aproximado, em anos, a partir do 5° termo usando a equação 4.

$$t = \frac{n \times 50 \text{ dias}}{365 \text{ dias}} = \frac{5 \times 50}{365} = \frac{250}{365} = 0,65 \text{ anos.}$$

Ao aplicar a equação 5, convertemos o tempo *t* (com concentração do gás em 25 ppm) considerando a estação chuvosa, calculando-se o valor de *t_y*.

$$t_y = \frac{t \times 12 \text{ meses}}{3 \text{ meses}} = \frac{0,65 \times 12}{2} = 3,91 \text{ anos.}$$

O tempo, em anos, gasto pela amostra para ficar totalmente descaracterizada (*r* = 0) será de 3,91 e já é possível verificar os efeitos (Figuras 8A, B, C) da descaracterização nos primeiros ciclos, apresentam-se descaracterizadas.

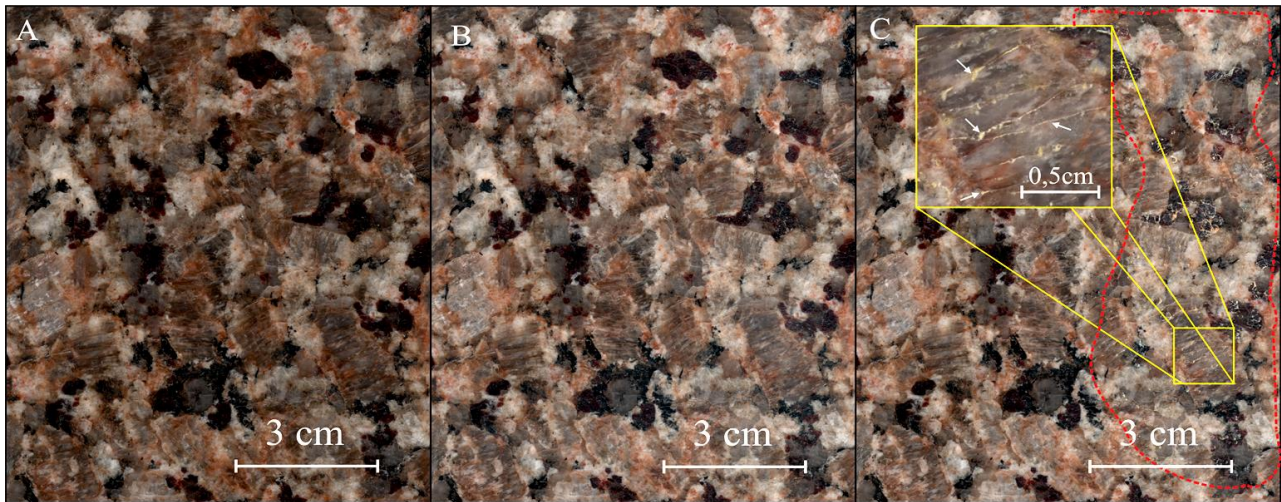


Figura 7 - Exemplo de parte de corpo de prova do *Butterfly Gold* utilizado no ensaio.

Legenda: **A)** Ao Natural (0 ciclo); **B)** Após 50 ciclos; **C)** Após 100 ciclos: observa-se materiais, provavelmente sulfatos (destaque em amarelo) e/ou argilominerais cristalizados nos planos de clivagem de alguns cristais de microclínio e sobre biotitas, plagioclásios e granadas (área delimitada de vermelho).

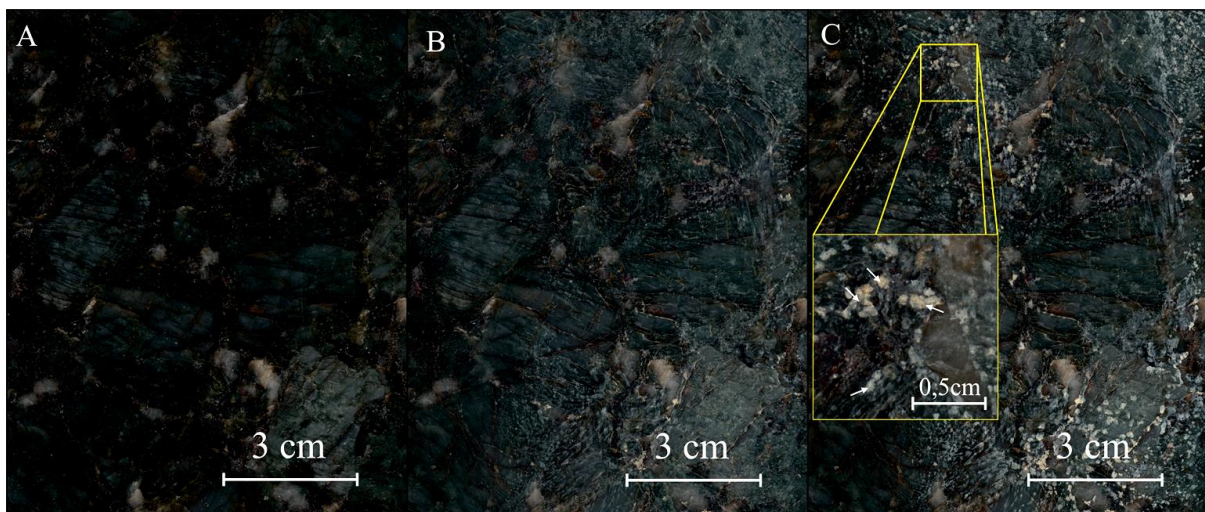


Figura 8 - Exemplo de corpo de prova do *Butterfly Green* utilizado no ensaio.

Legenda: **A)** Ao Natural (0 ciclo); **B)** Após 50 ciclos; **C)** Após 100 ciclos. Observa-se em B e C, material cristalizado, provavelmente sulfatos (destaque em amarelo) e/ou argilominerais, sobre praticamente toda a superfície da amostra. Tais feições foram identificadas já na análise macroscópica dos 25 ciclos.

De forma sumária, na tabela 9 e na figura 9 estão representados os tempos que seriam teoricamente gastos pelas amostras das rochas

ornamentais *Butterfly Beige*, *Butterfly Green* e *Butterfly Gold* para a total descaracterização estética superficial.

Tabela 9. Tempo aproximado necessário para a total descaracterização superficial.

Amostra	Tempo aproximado em anos (t_y)
<i>Butterfly Beige</i>	16,03
<i>Butterfly Gold</i>	3,08
<i>Butterfly Green</i>	3,91

A figura 10A mostra o ataque químico sofrido pelo *Butterfly Beige*, sobretudo imposto às granadas. A amostra *Butterfly Gold*

mostra, no entanto, que os efeitos do ataque vão além dos ocorridos sobre a granada (figura 10B), ocorrendo também sobre a biotita (Figura 10C). Quanto ao *Butterfly Green*, as interações mineral/ácido sulfúrico são mais intensas, com maiores quantidades e dimensões dos materiais cristalizados (figura 10D) sobretudo nos planos de clivagens dos cristais de microclínio (Figuras 10E, F).

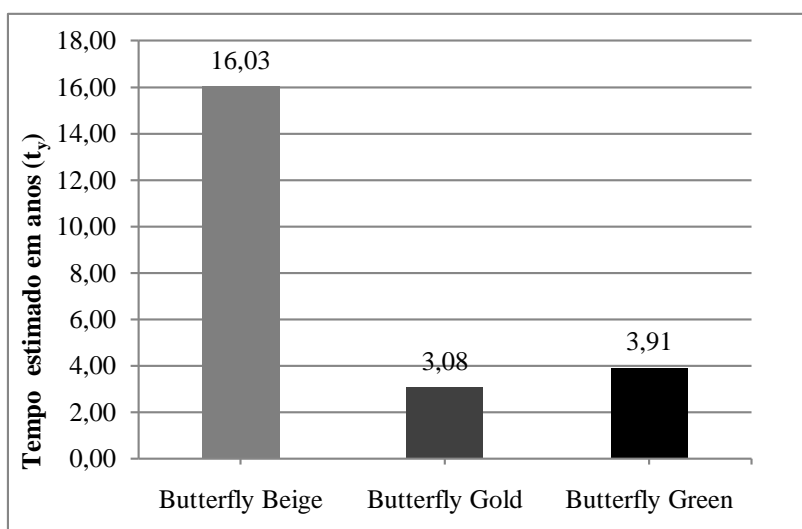


Figura 9. Tempo aproximado necessário à total descaracterização estética superficial.

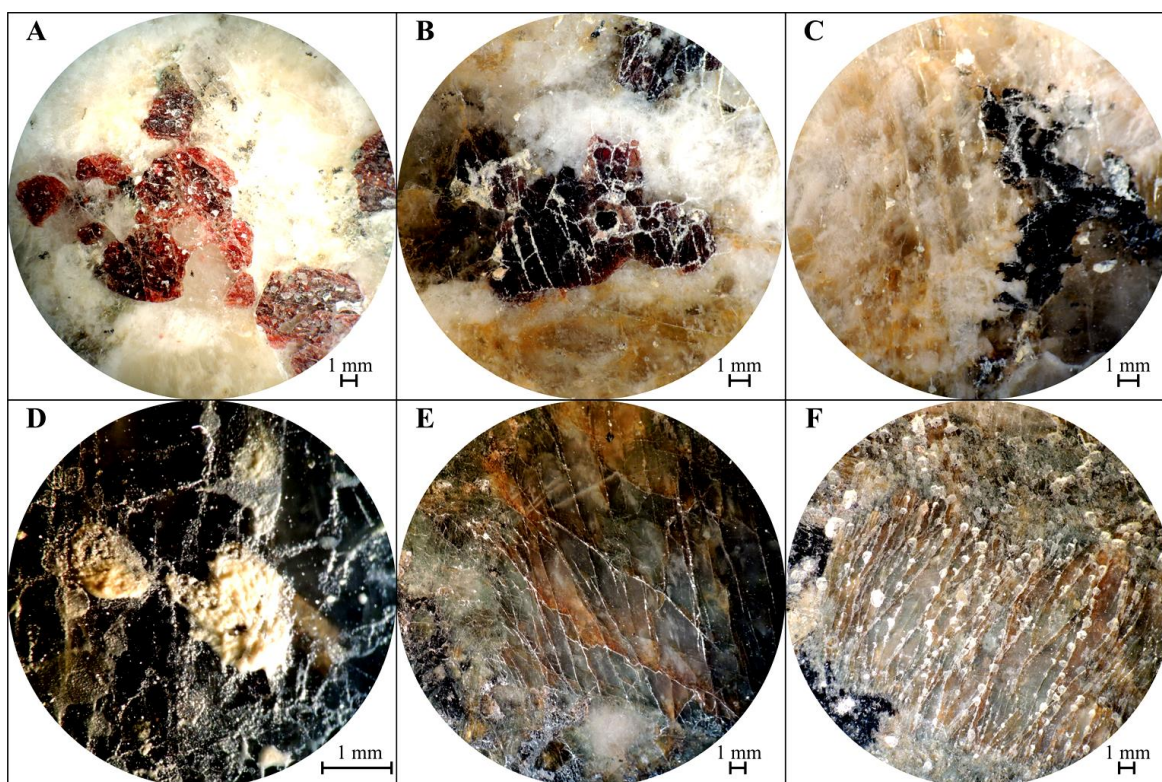


Figura 10 - Fotografias obtidas com o auxílio de uma câmera e uma lupa óptica binocular.

Legenda: A) *Butterfly Beige*; B e C) *Butterfly Gold* e; D, E e F) *Butterfly Green*.

A análise sob a lupa óptica binocular mostrou (reação) entre os minerais constituintes e, principalmente, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) que, não só houve a cristalização de sais sobre a amostra como também ocorreu a interação formando cristais em planos de clivagens, em

fraturas de diversos minerais e sobre sua superfície descaracterizada.

Os desvios padrão referentes às médias de r para os corpos de prova dos tipos litológicos (Tabela 6) mostram que não há uma grande dispersão desses valores, com todos os valores de desvio padrão abaixo de 0,1 como, por exemplo, nas correlações

r_{0_50} (*Beige* 0,05; *Gold* 0,07; *Green* 0,06), indicando que os corpos de prova se comportam de maneira praticamente uniforme dentro de cada intervalo de ciclos e dentro de cada amostra analisada, sendo que para as correlações r_{0_100} os desvios padrão são ainda menores (*Beige* 0,02; *Gold* 0,08; *Green* 0,06).

CONCLUSÕES

O método de previsão da descaracterização superficial pode ser uma ferramenta útil para se ter uma noção do comportamento das superfícies frente às solicitações impostas pelas intempéries. Sabe-se que na natureza as interações químicas e físicas geralmente não ocorrem de forma linear como proposto pelo método de previsão devendo, portanto, tomar uma série de cuidados ao utilizar a ferramenta que, por tratar separadamente os efeitos causados pela exposição à atmosfera saturada em SO_2 , não leva em consideração os outros gases presentes na atmosfera e que deterioram de forma significativa as rochas como, por exemplo, o gás carbônico que por sua vez forma o ácido carbônico (H_2CO_3).

A tonalidade das amostras influencia na avaliação visual do que é material neo-cristalizado e o que é rocha de fato, já que a alteração ou o material cristalizado na superfície possui coloração clara, como a do *Butterfly Beige*, por exemplo. Contudo, esse problema não existe na correlação entre as imagens pois ela é sempre feita entre a imagem do corpo de prova exposto ao teste e a sua imagem original pelo *software*.

A alteração entre os minerais ocorre de forma sequencial atingindo cristais de granada, biotita, hiperstênio, microclínio e plagioclásios respectivamente.

A ação do ácido sulfúrico ocorre sobretudo em discontinuidades estruturais e planos de fraqueza como, por exemplo, as clivagens dos cristais de microclínio.

Classificando em ordem crescente o tempo necessário à descaracterização a amostra *Butterfly Gold* é a rocha mais susceptível (3,08 anos), seguida do *Butterfly G* (3,91 anos) e do *Butterfly Beige* (16,03 anos).

Lembrando que a descaracterização é super-

ficial, o fato de a imagem se descaracterizar não implica necessariamente em alteração ou comprometimento estrutural ou físico-mecânico da rocha.

Uma vez que as amostras não passaram por qualquer limpeza entre os ciclos, não foi possível analisar o efeito do ataque químico sob a camada cristalizada na superfície das amostras. Sugere-se então que na realização deste teste sejam adotados, sistematicamente nos intervalos entre os ciclos, os procedimentos de:

- secagem e posterior digitalização da superfície da amostra assim que ela sair da câmara;

- raspagem (se houver) do material cristalizado e/ou acumulado, sua pesagem, identificação e análise química. O objetivo é a identificar a ocorrência da alteração, sua intensidade e a seguir determinar o tipo de composto formado a partir das reações químicas decorrentes do ensaio;

- na sequência, sugere-se a lavagem da superfície com água destilada para remoção do material remanescente da raspagem, a secagem e, em seguida, a digitalização da superfície atacada (limpa).

A concentração do gás na câmara (25 ppm) foi superelevada propositalmente para acelerar o processo de deterioração. É importante lembrar que a câmara simula as condições climáticas em fluxo praticamente contínuo necessitando o pesquisador, para as interpretações, considerar a concentração de SO_2 na atmosfera, a duração das estações chuvosas, a incidência de chuvas ácidas e suas intensidades ao longo de um ano nos diferentes territórios.

As previsões aqui realizadas não são impeditivos para aplicação destes materiais em ambientes externos nem tampouco internos, pois procedimentos usuais de limpeza podem ser perfeitamente aplicados para conservação dos mesmos.

AGRADECIMENTOS

À Guidoni Mineração Ltda pelo auxílio e cessão das amostras, à CAPES proc.: 3030/13-0, ao CNPq Proc.: 141706/2012-0 pelas bolsas e ao Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal, pela infraestrutura e pessoal disponibilizados à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AIRES-BARROS, L.; MAURÍCIO, A.M.; FIGUEIREDO, C.A. Definição de um índice de alterabilidade de rochas por aplicação de métodos de análise de imagem baseados na morfologia matemática binária. *Geociências, Revista Universidade de Aveiro*, v. 5, fasc. 1/2, p. 95-102, 1991a.
- AIRES-BARROS, L.; MAURÍCIO, A.M.; FIGUEIREDO, C.A. Aplicação do perfilômetro de linhas à alteração e alterabilidade de rochas ornamentais carbonatadas. *Publ. Mus. Lab. Mineral Geol., Universidade de Coimbra, Memórias e Notícias*, n. 122, p. 67-80, 1991b.
- AIRES-BARROS, L.; MAURÍCIO, A.M.; FIGUEIREDO, C.A. Experimental correlations between alterability indexes obtained by laboratorial ageing tests and by image analysis. In: *La Détérioration des matériaux de construction*. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM LA ROCHELLE. P., La Rochelle – France, 1991. *Atas...La Rochelle*, 199-208, 1991c.
- ALKIMIN, F.F.; PEDROSA-SOARES, A.C.; NOCE, C.M.; CRUZ, S.C.P. Sobre a evolução tectônica do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental. *Geonomos*, v. 15, n. 1, p. 24-43, 2007.
- ALMEIDA, F.F.M. *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida*. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELI, A.; CELSO, D.R.C.; BRITO-NEVES, B.B. (Coords), 211p., 2004.
- BOLONINI, T.M. *Estudo das Aplicações das Variedades de Um Quartzo Sienito Com Hiperstênio, Como Rochas Ornamentais, Com Auxílio da Caracterização Tecnológica e das Análises de Cor e Imagem*. Rio Claro, 2015, 134 p. Tese de (Doutorado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas-Universidade Estadual Paulista
- BOLONINI, T.M. & GODOY, A.M. Caracterização Tecnológica dos Quartzo Sienitos com Hiperstênio Butterfly Beige e Butterfly Green. *Geociências*, v. 36, n. 3, p. 442-458, 2017.
- BOLONINI, T.M.; GODOY, A.M.; BOLONINI, L.C.A.S.; SILVEIRA, L.L.L.; SANTOS, E. Análise de cor em imagens digitais e análise de brilho para rochas ornamentais submetidas ao ataque químico. In: *SIMPÓSIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE IX*, João Pessoa, 2016a. *Anais... João Pessoa: CETEM*, 2016^a.
- BOLONINI, T.M.; GODOY, A.M.; BOLONINI, L.C.A.S.; SILVEIRA, L.L.L.; SANTOS, E. Uso da correlação entre imagens na classificação da descaracterização superficial de rochas ornamentais submetidas ao ataque químico. In: *SIMPÓSIO DE ROCHAS ORNAMENTAIS DO NORDESTE IX*. João Pessoa, 2016b. *Anais... João Pessoa: CETEM*, 2016b.
- BOLONINI, T.M.; GODOY, A.M.; FIGUEIREDO, C.A.M.; MAURÍCIO, A.; PEREIRA, M.F.; CLEMENTE, I.M.; SILVA, F.D.O. Análises de cor e Imagem das Rochas Ornamentais Butterfly Beige, Butterfly Gold e Butterfly Green expostas a altas temperaturas. *Geociências*, v. 36, n. 4, p. 703-716, 2017.
- COHEN, J. *Statistical power analysis for the behavioral sciences*. Hillsdale, NJ, Erlbaum, 1988.
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. Geologia da Folha de Mantena - SE.24-Y-A-VI - **Programa Geologia do Brasil - nota explicativa da folha Mantena**. Escala 1:100.000, 2007.
- DANCEY, C. & REIDY, J. *Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows*. Porto Alegre, Artmed, 2006.
- EXCEL. Microsoft office – Excel. **Função Pearson**. Disp. em: <https://support.office.com/pt-br/article/PEARSON-Fun%C3%A7%C3%A3o-PEARSON-0c3e30fc-e5af-49c4-808a-3ef66e034c18?ui=pt-BR&rs=pt-BR&ad=BR>.
- FIGUEIREDO, P.; FIGUEIREDO, C.A.M.; AIRES-BARROS, L.; FLAMBÓ, A. Contribuição para o estudo cromático das rochas da capela do Palácio da Bemposta. *Proelium. Revista da Academia Militar*. VI série, n. 1, p. 168-178, 2004.
- FIGUEIREDO, C.A.M.; FIGUEIREDO, P.; AIRES-BARROS, L.; PINA, P.; RAMOS, V. Texture analysis of images taken from artificially aged Stones: a statistical and structural approach. In: *Restoration of Buildings and Monuments. An international Journal*, v 11, n. 4, p. 235-245, 2005.
- GOKAY, M.K. & GUNDOĞDU, I.B. Color identification of some Turkish marbles. *Construction and Building Materials*. v. 22, p. 1342–1349, 2004.
- MARSHAK, S.; ALKIMI, F.F.; WHITTINGTON, A.; PEDROSA-SOARES, A.C. Extensional collapse in the Neoproterozoic Araçuaí orogen, eastern Brazil: a setting for reactivation of asymmetric crenulation cleavage. *Journal of Structural Geology*, v. 28, p. 129-147, 2006.
- MARTINS, V.T.S.; TEIXEIRA, W.; NOCE, C.M.; PEDROSA-SOARES, A.C. Sr and Nd Characteristics of Brasileiro/Pan-African Granitoid Plutons of the Araçuaí Orogen, Southeastern Brazil: Tectonic Implications. *Gondwana Research*, v. 7, n. 1, p. 75-89, 2004.
- MCGRRAW, R. Condensation Nuclei Production from Sulfur Dioxide Photo-oxidation In Air. *Journal of Physical Chemistry*, v. 86, p. 2750-2752, 1982.
- MOTOKI, A.; VARGAS, T.; ZUCCO, L.L.; NEVES, J.L.P.; CARIO, F.D.; MOTOKI, K.F. Captura direta de imagens macroscópicas de rochas via scanner. *Mineração e Metalurgia*, v. 552, p. 25-30, 1999.
- MOTOKI, A.; ZUCCO, L.L.; SICHEL, S.E.; AIRES, J.R.; PETRAKIS, G.H. Desenvolvimento da técnica para especificação de cores e a nova nomenclatura para classificação de rochas ornamentais com base nas cores medidas. São Paulo, UNESP, *Geociências*, v. 25, n. 4, 403-415p., 2006a.
- MOTOKI, A.; PETRAKIS, G.H.; SICHEL, S.E.; AIRES, J.R. Método para análises modais semi-automáticas de fenocristais grandes com o auxílio da técnica da especificação quantitativa de cores. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 43, 2006, Aracaju. *Resumo Expandido...Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia*, CD-ROM. 2006b.
- NOCE, C.M.; PEDROSA-SOARES, A.C.; SILVA, L.C.; ARMSTRONG, R.; PIUZANA, D. Evolution of polycyclic basement complexes in the Araçuaí Orogen, based on U-Pb SHRIMP data: Implications for Brazil- Africa links in Paleoproterozoic time. *Precambrian Research*, v. 159, p. 60-78, 2007.
- PEDROSA-SOARES, A.C.; NOCE, C.M.; VIDAL, P.H.; MONTEIRO, R.L.B.P.; LEONARDOS, O.H. Toward a new tectonic model for the Late Proterozoic Araçuaí (SE Brazil) – West Congolian (SW Africa) Belt. *Journal of South American Science*, v. 6, n. 1/2, p. 33-47, 1992.
- PEDROSA-SOARES, A.C.; NOCE, C.M.; WIEDEMANN, C.M.; PINTO, C.P. The Araçuaí-West-Congo Orogen in Brazil: an overview of a confined orogen formed during Gondwanaland assembly. *Precambrian Research*, v. 110, p. 307-323, 2001.
- PEDROSA-SOARES, A.C.; CASTAÑEDA, C.; QUEIROGA, C.; GRADIM, C.; BELÉM, J.; RONCATO, J.; NOVO, T.; DIAS, P.; GRADIM, D.; MEDEIROS, S.; JACOBSON, T.; BABINSKI, M.; VIEIRA, V. Magmatismo e tectônica do Orógeno Araçuaí no extremo Leste de Minas e Norte do Espírito Santo (18°-19°S, 41°-40°30'W). *Geonomos*, v. 14, n. 1/2, p. 97-111, 2006.
- PEDROSA-SOARES, A.C.; NOCE, C.M.; ALKIMIM, F.F.; SILVA, L.C.; BABINSKI, M.; CORDANI, U.; CASTAÑEDA, C. Orógeno Araçuaí: Síntese do Conhecimento 30 anos após Almeida 1977. *Geonomos*, v. 15, n. 1, p. 1-16, 2007.
- RONCATO JÚNIOR, J.G. *As Suítes Graníticas Tipo-S do norte do Espírito Santo na região das Folhas Ecoporanga, Mantena, Montanha e Nova Venécia*. Belo Horizonte, 2009, 103p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais.
- SETHI, D.S. Photo-Oxidation of Sulfur Dioxide. *Journal of the Air Pollution Control Association*, v. 21, n. 7, p. 418-420, 1971.

- SOUZA, A. **Coefficiente de Correlação de Pearson**. Mestrado em Gestão (MBA). Departamento de Matemática da Universidade dos Açores. Portugal (2008). Disp. em: http://www.aurea.uac.pt/pdf_MBA/coef_correl_Pearson.pdf.
- TORQUATO, M.F.B.; TORQUATO, J.R.F.; FIGUEIREDO, C.A.M.; NOGUEIRA NETO, J.A.N. Estudo dos granitos cearenses “Vermelho Filomena, Meruoca Clássico e Verde Ceará” por análise digital de imagem em câmara com atmosfera saturada em SO₂. **Geonomos**, v. 16, n. 2, p. 51-52, 2008.
- VAZQUEZ, M.A.; GALÁN, E.; GUERRERO, M.A.; ORTIZ, P. Digital image processing of weathered stone caused by efflorescences: A tool for mapping and evaluation of stone decay. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 1603–1611, 2011.

Submetido em 14 de março de 2019

Aceito em 18 de setembro de 2019