

**PRODUÇÃO DE ROCHA ARTIFICIAL UTILIZANDO RESÍDUO DA
INDÚSTRIA DE MÁRMORE EM MATRIZ POLIÉSTER**

CARLOS EDUARDO GOMES RIBEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE—UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO - 2011

PRODUÇÃO DE ROCHA ARTIFICIAL UTILIZANDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE MÁRMORE EM MATRIZ POLIÉSTER

CARLOS EDUARDO GOMES RIBEIRO

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Ph.D. Rubén Jesús Sanchez Rodríguez

Co-orientador: Prof. D.Sc. Carlos Mauricio Fontes Vieira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO - 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

48/2011

Ribeiro, Carlos Eduardo Gomes

Produção de rocha artificial utilizando resíduo da indústria de mármore em matriz poliéster / Carlos Eduardo Gomes Ribeiro. – Campos dos Goytacazes, 2011. x, 91 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Rubén Jesús Sanchez Rodríguez.

Co-orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Área de concentração: Polímeros e Compósitos.

Bibliografia: f. 83-91.

1. Compósitos 2. Concreto polimérico 3. Rocha artificial 4. Resíduo de mármore I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.1188

PRODUÇÃO DE ROCHA ARTIFICIAL UTILIZANDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE MÁRMORE EM MATRIZ POLIÉSTER

CARLOS EDUARDO GOMES RIBEIRO

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 03 de agosto de 2011

Comissão Examinadora:

Prof. Rubén Jesús Sanchez Rodríguez (Ph.D., Polímeros) UENF

Prof. Carlos Mauricio Fontes Vieira (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) UENF

Prof. Sérgio Neves Monteiro (Ph.D., Engenharia e Ciência dos Materiais) UENF

Sr. José Carlos da Rocha (D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) INT/RJ

DEDICATÓRIA

Ao Senhor eterno, que me deu forças e capacidade, à minha esposa Carmelita e meus filhos Carlos Eduardo e João Pedro, que suportaram minha ausência e aos professores que indicaram muitos caminhos.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	V
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	03
2.1 OBJETIVO GERAL	03
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	03
3. JUSTIFICATIVAS	04
4. REVISÃO DA LITERATURA	05
4.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	05
4.1.1 Definição e classificação	05
4.1.2 Compósitos de matriz polimérica	09
4.1.2.1 Matriz de poliéster insaturado	12
4.1.2.2 Polímeros reforçados por partículas	18
4.1.2.2.1 <i>Carbonato de cálcio</i>	21
4.1.2.2.2 <i>Dolomito</i>	23
4.1.2.3 Moldagem de compósitos por transferência de resina	23
4.1.2.4 Utilização do vácuo na moldagem de compósitos	25
4.2 CONCRETO POLIMÉRICO	29
4.2.1 Rocha artificial	33
4.3 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	38
4.3.1 Reciclagem de Resíduos Sólidos	40

4.3.2 Resíduo da indústria de rochas ornamentais	42
5. MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS	47
5.1.1 Resíduo de mármore	47
5.1.2 Resina poliéster	48
5.1.3 Solvente	48
5.1.4 Material comercial	48
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	49
5.2.1 Caracterização química e mineralógica	49
5.2.2 Distribuição do tamanho de partículas	50
5.2.3 Caracterização morfológica	50
5.2.4 Propriedades físico - mecânicas das matérias primas	50
5.2.4.1 Densidade, absorção de água e porosidade aparente	51
5.2.4.2 Resistência à compressão	52
5.2.4.3 Resistência à flexão	53
5.2.4.4 Desgaste abrasivo	54
5.3 PRODUÇÃO DAS PLACAS DE MÁRMORE ARTIFICIAL	55
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE MÁRMORE ARTIFICIAL	56
5.4.1 Propriedades físico - mecânicas das placas de mármore artificial	56
5.4.1.1 Densidade, absorção de água e porosidade aparente	56
5.4.1.2 Resistência à compressão	57
5.4.1.3 Resistência à flexão	57
5.4.1.4 Desgaste abrasivo	57
5.4.1.5 Rugosidade superficial	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6.1 CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS PRIMAS	58
6.1.1 Características do resíduo de mármore	58

6.1.2 Características da resina poliéster com solvente	63
6.2 CARACTERÍSTICAS DAS PLACAS DE MÁRMORE ARTIFICIAL	65
6.2.1 Propriedades físicas	65
6.2.2 Propriedades mecânicas	68
6.2.3 Desgaste abrasivo	73
6.2.4 Rugosidade superficial	73
6.2.5 Microestrutura	73
6.2.6 Considerações finais	79
7. CONCLUSÕES	80
8. SUGESTÕES	82
REFERÊNCIAS	83

INDICE DE TABELAS

Tabela 4.1	Tipos e características de resinas poliéster insaturado	13
Tabela 4.2	Influência da temperatura nos teores de estireno e poliéster insaturado residuais (3,5%LPA, 0,5% CoOct, 300ppm BQ)	17
Tabela 4.3	Propriedades físicas obtidas em diferentes níveis de vácuo (frequência de vibração 50Hz, pressão de compactação 14.7 MPa)	27
Tabela 4.4	Tabela comparativa das propriedades físicas do mármore natural, mármore artificial, granito e da rocha artificial Caesarstone	37
Tabela 5.1	Propriedades químicas e físicas da resina empregada	48
Tabela 5.2	Composição média do solvente comercial empregado	48
Tabela 6.1	Composição química do resíduo de mármore utilizado	59
Tabela 6.2	Composição do mármore artificial de acordo com o boletim técnico Reichhold ver. 10.08	60
Tabela 6.3	Valores dos índices físicos para a amostra de resíduo de mármore	62
Tabela 6.4	Valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão uniaxial e à flexão em três pontos para a amostra de resíduo de mármore	63
Tabela 6.5	Valores obtidos nos ensaios de resistência à compressão uniaxial e à flexão em três pontos para a amostra de resina com solvente	64
Tabela 6.6	Valores das propriedades físicas para as amostras de rocha artificial produzida e de rocha artificial comercial	68
Tabela 6.7	Valores dos ensaios de resistência à compressão e resistência à flexão para as amostras de rocha artificial produzida e de rocha artificial comercial	72

INDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 Materiais compósitos. (a) Fibras de vidro unidirecionais em matriz de poliéster. (b) Concreto endurecido. (c) Carbetto de tungstênio em matriz de cobalto.	06
Figura 4.2 Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos	08
Figura 4.3 Representação esquemática de uma molécula de poliéster insaturado	12
Figura 4.4 Dependência da massa molecular média (MW) e da densidade em função do teor de estireno em uma resina poliéster com 3%p de MEKP	14
Figura 4.5 Representação esquemática das reações durante o processo de cura de resinas de poliéster insaturado	15
Figura 4.6 Dependência da massa molecular média (MW) e dureza em função do teor de iniciador MEKP em uma resina poliéster com 48%p de estireno	16
Figura 4.7 Esquema do processamento por RTM	25
Figura 4.8 Representação esquemática do processo de moldagem por transferência de resina à vácuo	26
Figura 4.9 Ilustração do processo de vibro compressão à vácuo	26
Figura 4.10 Esquema da prensa vibratória à vácuo utilizada por Lee <i>et. all</i> em sua pesquisa	27
Figura 4.11 Exemplo de equipamento utilizado em RPTC	28
Figura 4.12 Micrografias com aumento de 200 X de placas produzidas pelo processo RPCT. (a) sem vácuo (b) com vácuo.	28

Figura 4.13 Influência do vácuo na extensão de delaminação da fibra após tração.	29
Figura 4.14 (a) Efeito da tensão de compactação, (b) Efeito do vácuo, (c) Efeito da frequência de vibração na resistência à compressão de concretos poliméricos com diferentes taxas de agregado fino/grosso	32
Figura 4.15 Aparência de rochas artificiais disponíveis comercialmente	34
Figura 4.16 Etapas de fabricação da pedra artificial (compósito de pedra), desenvolvida pela Compac Marmol e Quartz company	35
Figura 4.17 Vista geral de área de lavra de rochas ornamentais e a grande quantidade de material “não aproveitável”	43
Figura 4.18 Serragem de blocos de rochas ornamentais. (a) Tear de fio diamantado, a água espalhada sobre o bloco tem função de refrigeração dos fios e limpeza dos canais de corte. (b) Tear convencional, utiliza lâminas lisas e o fluido de corte possui, entre outras, função abrasiva.	44
Figura 4.19 Tubo de descarga do resíduo de corte de rocha ornamental	45
Figura 4.20 Politriz automática para polimento de rochas ornamentais.	45
Figura 4.21 Etapas do beneficiamento de rochas ornamentais	46
Figura 5.1 Fragmentos de mármore. (a) britados primariamente. (b) britado e classificado entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh	47
Figura 5.2 Material comercial utilizado em comparação com o material produzido	49
Figura 6.1 Difratoograma de raios-X do resíduo de mármore	58
Figura 6.2 Minerais minoritários presentes no resíduo de mármore. (a) mineral de coloração azul nas áreas marcadas pelas elipses. (b) mineral de cor cinza distribuído na matriz de mármore branco	59

Figura 6.3 Curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo de mármore	60
Figura 6.4 Micrografia eletrônica das partículas de resíduo utilizadas na produção das placas, após britagem e pré classificação entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh	61
Figura 6.5 Cor das placas antes e depois do tratamento térmico. (a) antes do tratamento com coloração branca. (b) depois do tratamento amarelada	65
Figura 6.6 Densidades encontradas para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido	66
Figura 6.7 Valores de absorção de água (%) encontrados para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido	67
Figura 6.8 Estatística descritiva para a resistência à compressão das placas de rocha artificial produzidas	69
Figura 6.9 Valores de resistência à compressão encontrados para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido	70
Figura 6.10 Estatística descritiva para a resistência à flexão das placas de mármore artificial produzido	71
Figura 6.11 Valores de resistência à flexão encontrados para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido	71
Figura 6.12 Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial produzido. As setas indicam algumas das diversas trincas apresentadas	74
Figura 6.13 Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial produzido. As setas indicam algumas regiões vazias	74

Figura 6.14 Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial produzido. As setas indicam a falta de aderência entre os grãos e a matriz	75
Figura 6.15 Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial comercial. As setas indicam vazios presentes na estrutura	76
Figura 6.16 Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial comercial	76
Figura 6.17 Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial comercial	77
Figura 6.18 Micrografia obtida por MO da superfície polida do mármore artificial produzido	78
Figura 6.19 Micrografia obtida por MO da superfície polida do mármore artificial comercial	78

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo da produção de rocha artificial, para aplicação em revestimentos de interiores, utilizando como carga mineral rejeitos da indústria de mármore da região de Cachoeiro de Itapemirim – ES. Por meio de uma metodologia experimental, foram estudadas as propriedades físicas e mecânicas de placas de compósito de matriz poliéster insaturado com adição de rejeitos de mármore em uma faixa específica de granulometrias. As placas foram produzidas em uma forma em aço com base nos processos de VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) e de vibro compressão à vácuo. Nesta forma os fragmentos de mármore foram depositados e nivelados, a forma foi então fechada, submetida à vácuo, e a resina, já catalisada, foi então injetada. Após injeção da resina o molde foi comprimido em uma prensa hidráulica e submetido a vibração. Para as peças produzidas foram determinadas a densidade, a absorção de água e a porosidade. O material foi ainda submetido a ensaios de resistência à compressão, flexão, abrasão e rugosidade superficial. A microestrutura do material produzido foi observada por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura, buscando justificativas para as propriedades mecânicas encontradas.

Palavras chave: compósitos, concreto polimérico, rocha artificial, resíduo de mármore.

ABSTRACT

This work is a study of artificial stones production, for interiors coverings, using as mineral load waste marble industries of Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brazil. Through an experimental methodology, were studied the physical and mechanical properties of unsaturated polyester matrix composite tiles with addition of marble residues as load in a specific range of particle sizes. The tiles were produced in a steel mold, based on VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) and vacuum vibro compression processes. Marble fragments were deposited and leveled in mold cavity, the mold was closed, subjected to vacuum, and the catalyzed resin was injected. After resin injection the mold was compressed in a hydraulic press and subjected to vibration. For produced tiles density, water absorption and porosity were determined. Material was tested for compressive strength, bending, abrasion and surface roughness. The microstructure of the material produced was observed by optical microscopy and scanning electron microscopy, seeking explanations for the mechanical properties found.

Keywords: composite materials, polymer concrete, artificial stone, marble waste

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, grande parte dos processos com atividade econômica são geradores de resíduos. Estejam na forma de gases, líquidos, ou sólidos, estes resíduos acabam por causar grande degradação ambiental e não contribuem para um desenvolvimento sustentável (Sjöstrom *apud* Gonçalves, 2000).

O Brasil, que dispõe de importantes recursos geológicos e onde a produção encontra-se em pleno desenvolvimento, encontra sérios problemas com os resíduos provenientes das indústrias de rochas ornamentais que contaminam diretamente os rios e o próprio solo, além da desfiguração da paisagem, fato este que vem preocupando as autoridades e a população (Souza *et al.*).

O sistema de extração e desdobramento de blocos de rochas ornamentais para a produção de chapas gera uma quantidade significativa de rejeitos. Este resíduo pode ser subdividido em material grosso e fino, sendo o material grosso constituído de fragmentos maiores que areia fina, incluindo placas defeituosas ou quebradas, pedaços de rochas e/ou minerais e aparas de blocos. O resíduo fino é composto pela lama gerada pelo corte dos blocos (cerca de 20 a 25% do bloco), polimento das placas e acabamento das peças (Souza *et al.*, 2009).

O estado do Espírito Santo é responsável por cerca de 80% da produção nacional. Em um estudo na cidade de Cachoeiro do Itapemirim – ES estimou-se ser da ordem de 400 t/mês a geração de resíduo de rochas ornamentais somente na forma de pós (ou lamas) provenientes da etapa de serragem dos blocos de rochas ornamentais (Molinari, 2007).

Este resíduo pode ser apenas de mármore, apenas de granito, ou mistura de ambos. Impurezas, como partículas de aço ou óxido de ferro, também estão presentes, em maior ou menor quantidade dependendo do processo utilizado.

O descarte do rejeito tem sido um problema para as indústrias, pois elas podem ter dificuldades para acondicioná-lo de forma adequada, uma vez que, dependem de ter um local para colocá-lo ou ainda ter de pagar para depositá-lo em terreno alheio (Mothé Filho *et al.*, 2005).

Os custos de disposição de resíduos de forma ecologicamente correta são eleva-

dos. Isto tem motivado a busca de alternativas tecnológicas viáveis para a disposição de resíduos industriais (Moreira *et al*, 2005).

Estudos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) indicam que o resíduo fino sólido vem sendo utilizado na formulação de tijolos para fins estruturais, de bloquetes para calçamento de ruas e calçadas e na produção de argamassas.

Enquanto isso, o Brasil importa materiais de alto valor comercial, compostos essencialmente por fragmentos de rochas. Este material conhecido como rocha artificial apresenta propriedades mecânicas similares às da rocha natural com uma menor absorção de água (pedraartificial, 2010).

Apesar do elevado preço, placas de rocha artificial apresentam propriedades superiores às das placas cerâmicas de primeira linha, em função de sua excelente resistência à flexão e brilho superficial (Lee *et al*, 2008).

Este trabalho busca estudar a viabilidade da produção de ladrilhos de rocha artificial para revestimento de interiores pelo processo de moldagem por transferência de resina (RTM), processo que visa obtenção de peças com bom acabamento superficial pela injeção de resina líquida em uma matriz fechada. O domínio da produção de rocha artificial pode oferecer aos países produtores de rochas ornamentais, como o Brasil, meios para a redução dos volumes de rejeitos depositados diariamente, além da possibilidade de inclusão de novos produtos nos catálogos da indústria de rochas ornamentais naturais.

2. OBJETIVOS

Este trabalho possui objetivos geral e específicos como segue abaixo.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica da produção de rochas artificiais pelo processo de moldagem por transferência de resina com auxílio de vácuo, vibração e compressão, utilizando resíduos da indústria de mármore e uma resina poliéster insaturado, na forma de ladrilhos, para a produção de revestimentos de interiores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar características mineralógicas, químicas, físicas e morfológicas do resíduo;
- Determinar as propriedades mecânicas da resina utilizada;
- Determinar as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos. Estas propriedades são: densidade, absorção de água, porosidade aparente, tensão de ruptura à compressão, tensão de ruptura à flexão, desgaste abrasivo e rugosidade superficial;
- Correlacionar as propriedades físicas e mecânicas das placas curadas com a microestrutura;

3. JUSTIFICATIVAS

- As rochas artificiais atualmente são produzidas em outros países, dessa forma, estudos que busquem nacionalizar a produção destes materiais tornam-se pertinentes, a fim de oferecê-los ao mercado interno com preços mais acessíveis
- Com um grande volume de rejeitos sendo gerados anualmente na extração e beneficiamento de rochas ornamentais, problemas de transporte, estocagem, manutenção dos depósitos, ambientais e problemas para a população e operários, são uma realidade para a indústria de rochas. Dessa forma, a inertização deste tipo de resíduo, evitando seu descarte no meio ambiente, apresenta-se como uma forma de redução dos grandes volumes depositados diariamente.
- A incorporação do resíduo de mármore em polímeros pode atuar de duas formas benéficas ao meio ambiente: por um lado, parte dos resíduos da indústria de rochas ornamentais poderão ser reaproveitados, reduzindo a área utilizada para descarte e os custos envolvidos nesta operação, por outro, a exploração de jazidas calcáreas poderá ser reduzido e o material a ser incorporado não necessitará de tratamentos de britagem primária reduzindo os custos com material.

4. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo está contida toda a revisão bibliográfica e dividi-se em três seções principais que abordam:

- A definição e classificação para os materiais compósitos, as particularidades dos compósitos de matriz polimérica, o carregamento de polímeros e as cargas que serão utilizadas na pesquisa, a moldagem de compósitos poliméricos por transferência de resina e a influência do vácuo na produção de compósitos;
- Uma explanação geral sobre os concretos poliméricos e rochas aglomeradas;
- Os resíduos sólidos industriais, sua definição, reciclagem e as particularidades dos resíduos da indústria de extração e beneficiamento de mármore.

4.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

É certo que o desenvolvimento tecnológico depende de avanços no campo dos materiais. Não é necessário ser um perito para perceber que a mais avançada turbina, ou partes de aeronaves, seriam inúteis sem materiais adequados para suportar as condições de serviço. Em qualquer campo a limitação do avanço depende dos materiais. Nesse contexto, os materiais compósitos representam um gigantesco passo na busca pela otimização dos materiais (Chawla, 1998).

4.1.1 Definição e classificação

Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações não usuais de propriedades, as quais não podem ser atendidas pelos materiais convencionais. As combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas pelo desenvolvimento de materiais compósitos. De uma maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de modo tal que é obtida uma melhor combinação de propriedades (Callister, 2008).

Outra definição para esta classe de materiais nos diz que um material compósito é formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência, são insolúveis uns nos outros (Smith, 1998).

De uma forma abrangente pode-se dizer que um dos componentes da mistura, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço, e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço. Esses componentes atuam de forma conjunta, e as propriedades do conjunto são superiores à de cada componente individual. A interface entre eles tem influência dominante sobre as suas características. São em geral empregados como materiais de engenharia, formados por elementos de reforço em grau variável de ordenação, que se distribuem em uma matriz flexível (Mano, 1991).

A figura 4.1 ilustra alguns materiais compósitos.

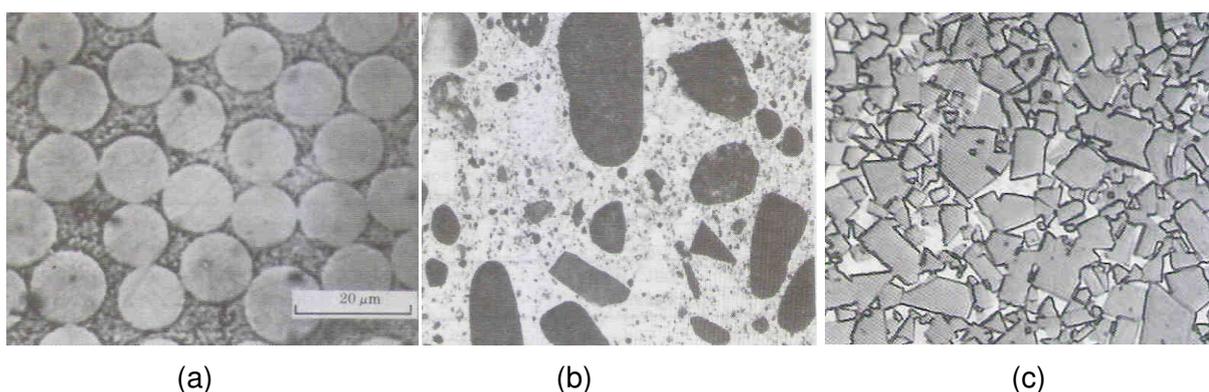


Figura 4.1 - Materiais compósitos. (a) Fibras de vidro unidirecionais em matriz de poliéster. (b) Concreto endurecido (Smith, 1998). (c) Carbetto de tungstênio em matriz de cobalto, 100x (Callister, 2008).

Estes materiais começaram a ser usados em larga escala a partir da primeira metade do século XX e atualmente são bastante empregados nas indústrias naval, aeroespacial, automobilística e eletrônica (Mendonça *et al.*, 2003).

Embora a associação do termo compósito esteja ligada às chamadas tecnologias de ponta, nas quais peças e dispositivos oriundos deste material são empregados em componentes utilizados em satélites, aeronaves e helicópteros, implantes ortopédicos e odontológicos biocompatíveis, veículos de Fórmula 1, plataformas marítimas de petróleo, pontes, telescópios, instrumentos musicais, e estruturas intelligen-

tes em geral, a origem desta importante classe de materiais remonta a incontáveis milhares de anos, uma vez que as madeiras, os ossos e os tecidos musculares são exemplos notáveis, em termos de eficiência estrutural, dos chamados compósitos naturais (Levy Neto e Pardini, 2006).

O comportamento de um compósito é um resultado combinado que depende de três fatores:

- Elemento de reforço
- Matriz
- Interface reforço/matriz

O componente estrutural, também denominado reforço, pode ser um material orgânico ou inorgânico, de forma regular ou irregular, fibroso ou pulverulento, com os fragmentos achatados ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material monocristalino (Mano, 1991).

A escolha do tipo de material de reforço é muito importante, pois além de ter grande impacto nas propriedades finais do compósito, tem também grande importância no custo do produto final. Muitas vezes é utilizado mais de um tipo de reforço com o objetivo de obter propriedades únicas e/ou reduzir custos, formando uma combinação híbrida (Santos, 2007).

O componente matricial pode ser um metal, um polímero ou uma cerâmica. Em geral os metais e polímeros são usados como os materiais de matrizes, pois alguma utilidade é desejável; para os compósitos com matriz cerâmica, o componente de reforço é adicionado para melhorar a tenacidade à fratura (Callister, 2008).

A interface entre o reforço e a matriz é a superfície onde ocorre a mudança de um elemento para o outro, esta interface pode ser brusca ou gradual. Em todo caso, a interface é uma região onde ocorrem mudanças de propriedades dos materiais como, concentração de um elemento, estrutura cristalina, módulo de elasticidade, densidade, etc... (Chawla, 1998).

A interface é responsável pela transferência de carga entre a matriz e o reforço e assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como as conformações

moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material (Rabello, 2007).

Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos está mostrado na figura 4.2 que evidencia três divisões principais: os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturados.

Do ponto de vista da aplicação de compósitos, a determinação das propriedades efetivas torna-se um item de fundamental importância. As propriedades mecânicas e térmicas de um material são necessárias para efetuar os cálculos e projetos de engenharia. Quando um material convencional é utilizado, as suas propriedades são conhecidas, podendo ser obtidas facilmente da literatura e, na maioria dos casos, pode ser tratado isotropicamente simplificando a sua aplicação. No caso de materiais compósitos a situação é mais complexa devido à combinação de propriedades de dois ou mais materiais distintos, que faz com que as propriedades efetivas do compósito variem em função da fração volumétrica do reforço e da matriz (Panzera e Rubio, 2005).

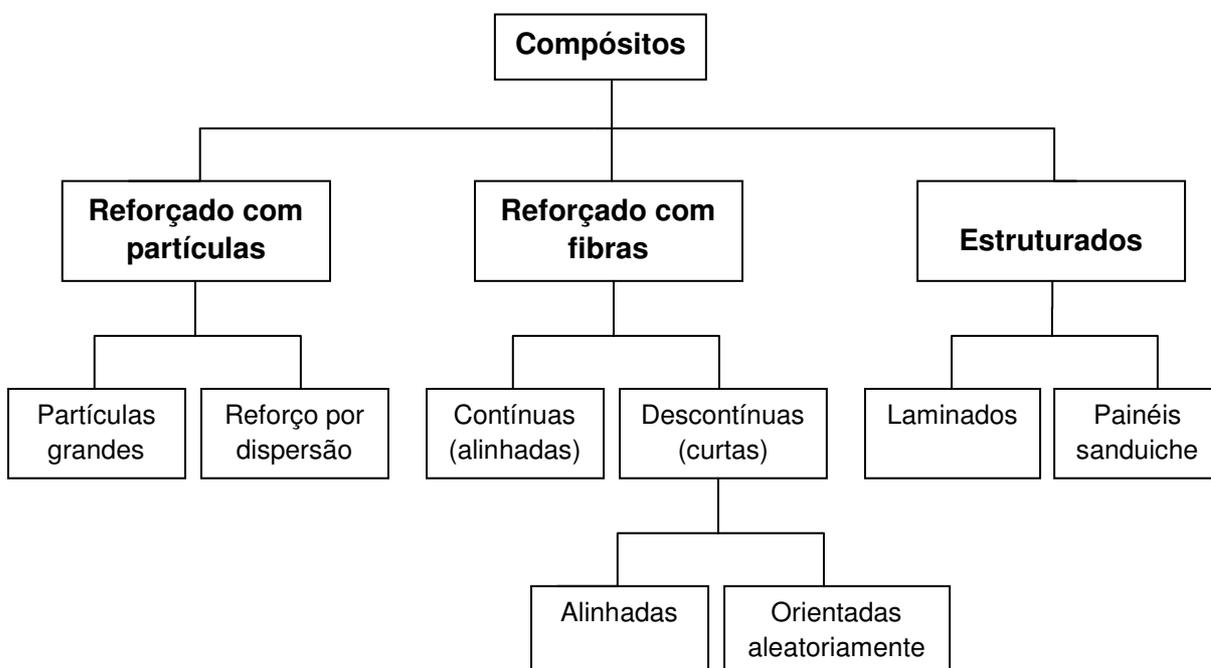


Figura 4.2 – Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (Adaptado de Callister, 2008).

4.1.2 Compósitos de matriz polimérica

Os materiais poliméricos não são novos e têm sido usados pelo homem desde a antiguidade. Contudo, nessa época, somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e baratos, graças à uma engenharia molecular cada vez mais complexa (Gorni, 2003).

A idéia de se reforçar plásticos utilizando fibra de vidro baseou-se na estrutura do bambu e começou na década de 40. Depois, a partir da década de 60, os compósitos poliméricos avançados, que tinham seu uso restrito a alguns setores, como a indústria bélica, na produção de mísseis, foguetes e aeronaves de geometrias complexas, tiveram sua utilização ampliada. Atualmente, estruturas de alto desempenho e baixo peso vêm sendo utilizadas também em indústrias automotivas, esportivas e construção civil, entre outras (Wiebeck e Harada, 2005).

Em projetos de materiais compósitos, combinam-se vários materiais com o objetivo de produzir um novo material. O desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades dos seus materiais constituintes, sua dispersão, fração volumétrica e interação entre eles (Santos, 2007).

Os materiais estruturais, cargas ou fibras, quando associados a componentes resinosos, resultam em materiais que apresentam resistência mecânica muito elevada, e quando combinados com polímeros de alta resistência ao calor podem alcançar temperaturas de aplicação de chegam a 900°C (Mano, 1991).

A utilização do plástico viabiliza a produção de pequenas séries ou peças de grande porte, onde o investimento com moldes de aço, bem como o ferramental necessário para a utilização de materiais metálicos, seria incompatível com o faturamento de um pequeno volume de produção. O plástico reforçado permite utilizar moldes baratos e reduz de maneira significativa os investimentos em equipamentos e instalações, tornando-se não só a melhor, mas em muitos casos, a única solução (Wiebeck e Harada, 2005).

Os tipos de plásticos reforçados bem como a tecnologia de manufatura adotado por diferentes setores da indústria estão especificamente relacionados com as necessidades de cada setor. Uma vez que a redução no peso estrutural é um fator crítico na indústria aeroespacial e usualmente o volume de produção é pequeno, reforços e matrizes com custos mais elevados, tempos de fabricação maiores, e técnicas de processamento menos automatizadas como hand lay-up podem ser tolerados. Porém, em outros setores como o automobilístico e o de esportes, são requeridos altos volumes de produção, e a velocidade do processo produtivo deve ser otimizada. Assim, a fabricação automatizada, o tempo de processamento curto e a minimização dos custos envolvidos são fatores essenciais para o sucesso nesses setores industriais (Carvalho *et al.*)

Ao se adicionar uma carga a um polímero, para formar um material conjugado bifásico, a primeira idéia é a de que as propriedades do material final sejam intermediárias entre as propriedades dos dois componentes. Para algumas propriedades aplica-se a regra das misturas, em que a propriedade P de um compósito é dada por (Rabello, 2007):

$$P = P_a \cdot V_a + P_b \cdot V_b$$

onde os índices a e b referem-se aos dois componentes e V é a fração volumétrica.

As resinas poliméricas mais utilizadas e mais baratas são os poliésteres e os ésteres vinílicos, essas matrizes são usadas principalmente em compósitos reforçados com fibras de vidro. Um grande número de formulações dessas resinas proporciona uma ampla variedade de propriedades para esses polímeros. Os epóxidos são mais caros e, além de aplicações comerciais, também são utilizados extensivamente em compósitos para aplicações aeroespaciais; eles possuem melhores propriedades mecânicas e uma maior resistência à umidade que as resinas poliésteres e vinílicas (Callister, 2008).

Como já descrito anteriormente, a interface é responsável pela transferência de carga entre a matriz e o reforço e assume papel decisivo nas propriedades mecânicas

cas do material final. Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes:

- **Adsorção e molhamento.** O molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as protuberâncias. Este mecanismo depende das tensões superficiais dos componentes e fica impossibilitado quando há camadas de água na superfície da carga.
- **Interdifusão.** Ocorre entre polímeros através da difusão de moléculas de uma fase para a outra. Em compósitos isso pode ocorrer quando as fibras são pré recobertas com um polímero antes de serem incorporadas à matriz.
- **Atração eletrostática.** Ocorre quando duas superfícies possuem cargas opostas. A resistência da ligação depende da densidade de cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamento superficial da carga.
- **Ligação química.** É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga.
- **Adesão mecânica.** É resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga.

A adsorção e a ligação química são as formas mais significativas de se obter reforço. Considerando a falta de afinidade existente entre o polímero e a carga, a utilização de agentes de acoplamento, para modificação superficial da carga, tem grande importância no desenvolvimento do compósito (Rabello, 2007).

No presente estudo, um aquecimento inicial da carga aliado à aplicação de vácuo são realizados visando a retirada de água da carga, no intuito de favorecer o mecanismo de adsorção e molhamento.

4.1.2.1 Matriz de poliéster insaturado

Os poliésteres constituem uma família de polímeros resultantes da condensação de ácidos orgânicos dicarboxílicos com glicóis, dando origem a moléculas de longas cadeias lineares. Podem ser classificadas como resinas saturadas ou insaturadas, dependendo especificamente dos constituintes utilizados, se um ou ambos constituintes principais são insaturados a resina resultante é insaturada. A reação de síntese da resina poliéster é uma reação de polimerização por condensação em etapas formando um éster e água (Levy Neto e Pardini, 2006).

O poliéster insaturado é produzido quando qualquer dos reagentes contém insaturações. A denominação insaturado é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleíco, assim como pelo seus isômeros, ácido fumárico (Chacón, 2008).

A figura 4.3 representa esquematicamente uma molécula de poliéster insaturado.

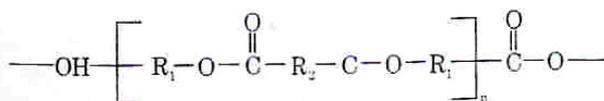


Figura 4.3 - Representação esquemática de uma molécula de poliéster insaturado (Levy Neto e Pardini, 2006).

As propriedades das resinas poliéster e do polímero após cura podem ser variadas pela escolha do diácido e do glicol, e pela taxa molar do anidrido maleico para o diácido saturado. Esta taxa, geralmente, está entre 1:1 e 3:1 m/m e é particularmente importante na determinação da reatividade durante cura e densidade de *cross-link* após cura (Rothon, 1995).

Como há um grande número de ácidos e glicóis disponíveis, há possibilidade de se obter uma grande variedade de resinas. Entretanto, fatores, como custo de matéria prima e facilidade de processamento, reduzem este número. Por outro lado, se fossem empregados apenas biácidos insaturados na fabricação de resina de poliéster, o espaçamento entre as duplas ligações seria curto, resultando de um material frágil e quebradiço, sendo assim, a presença de biácidos saturados atuando como ex-

tensores de cadeia é necessária na formulação básica do poliéster (Levy Neto e Pardini, 2006).

Resinas comerciais consistem de um poliéster linear parcialmente insaturado, um monômero vinílico, um iniciador de radicais livres e inibidores para retardar as reações de *cross-linking* até que a resina seja utilizada (Aldrighetti et al., 2005).

Algumas apresentações comerciais da resina poliéster estão relacionadas na tabela 4.1

As reações de *cross-linking* entre a resina de poliéster insaturado e um monômero vinílico, como o de estireno, por exemplo, permite a conexão entre cadeias poliméricas, produzindo uma rede tridimensional, a qual converte o sistema da resina de um líquido viscoso em um sólido termorrígido (Cao e Lee, 2003).

O monômero mais utilizado para *crosslink* é o de estireno o qual copolimeriza facilmente com maleatos ou fumaratos. Os retardantes comumente utilizados são a hidroquinona e t-butil catechol. As resinas básicas podem ter suas ligações cruzadas por iniciadores de radicais livres, usualmente um peróxido orgânico. Radicais livres podem ser formados pela decomposição química do iniciador a temperatura ambiente, pela decomposição térmica ou, em outros casos, através da luz ultravioleta (Aldrighetti et al., 2005).

Tabela 4.1 – Tipos e características de resinas poliéster insaturado (adaptado de SILAEX, 2010)

Tipos	Comentários	Aplicações
Ortoftálica	resina mais comum de menor custo para usos básicos não nobres	bijuterias, artesanato, laminação em reforço de fibra, gel-coat primer
Tereftálica	possui resistências físicas pouco superiores a ortoftálica porém baixa resistência a UV	laminação em reforço de fibra, embutimento eletrônico, artesanato
Isoftálica	melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores	gel coat para exteriores, laminados expostos a intempéries
Isoftálica c/ NPG	o NPG melhora a resistência a hidrólise	peças e laminados expostos a ataques químicos leves e contato direto com água
Bisfenólica	possui melhores características químicas e térmicas	peças e laminados expostos a ambientes agressivos e temperaturas elevadas

Diluentes reativos, como o estireno, ocorrem na proporção de 35 a 45% em massa, permitindo controle da viscosidade, redução de custo e conferem maior molhabilidade à carga (Levy Neto e Pardini, 2006).

Um estudo indica que a adição de estireno causa, sob condições idênticas de polimerização (3%p MEKP e temperatura de cura de 50°C), um acréscimo significativo na massa molecular média MW e uma leve redução na densidade como pode ser observado na figura 4.4 (Hanemann et al., 2010).

Um aumento no peso molecular de um poliéster insaturado aumenta a sua dureza, resistência a tração e flexão, e sua temperatura de distorção térmica (HDT), até que um valor de patamar seja alcançado (Pizzi e Mittal, 2003).

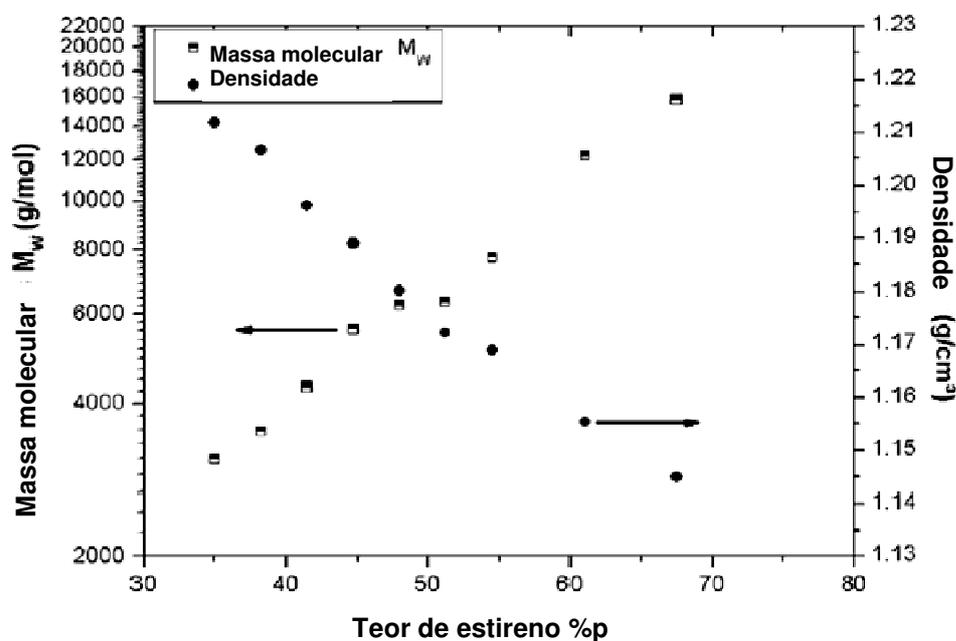


Figura 4.4 - Dependência da massa molecular média (MW) e da densidade em função do teor de estireno em uma resina poliéster com 3%p de MEKP (Hanemann et al., 2010).

O processo de cura da resina poliéster é iniciado pela adição de uma pequena porção de catalisador, como um peróxido orgânico ou um composto alifático. A cura pode ser tanto em temperatura ambiente, quanto sob temperatura elevada e com ou sem aplicação de pressão (Santos, 2007).

A figura 4.5 representa esquematicamente as reações durante o processo de cura de resinas de poliéster insaturado.

A quantidade de iniciador utilizada exerce influência sobre diversas propriedades do material entre elas propriedades de cura e propriedades mecânicas.

Quantidades muito pequenas do iniciador MEKP (0,6 %p) causam um longo tempo de inibição, mais de uma hora é necessária antes de uma elevação notável da viscosidade. Grandes quantidades do iniciador causam uma queda desprezível da viscosidade inicial devido à viscosidade muito baixa do MEKP, sendo mais notável, uma pronunciada redução no tempo de inibição (Hanemann et al., 2010).

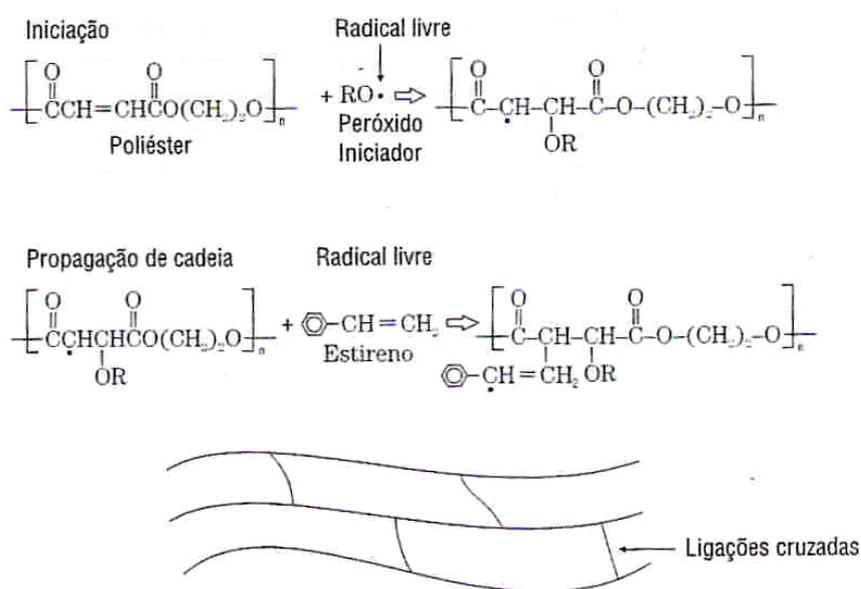


Figura 4.5 - Representação esquemática das reações durante o processo de cura de resinas de poliéster insaturado (Levy Neto e Pardini, 2006).

O tipo de iniciador pode influenciar o poliéster insaturado residual e o monômero de estireno residual na cura das resinas de poliéster insaturado. Estudos apontam que baixos teores residuais de estireno podem ser obtidos com altos níveis de peróxidos em resinas poliéster curadas a temperatura ambiente. Porém, uma grande quantidade de iniciador pode reduzir o tempo de gel. Um tempo de gel suficientemente longo é muito importante para enchimento do molde e molhamento da fibra. Recentemente esforços têm sido feitos para a obtenção de um agente de cura eficiente para alcance do desempenho desejado em baixas temperaturas de cura. O iniciador MEKP pode ser utilizado sozinho quando a temperatura é superior a 60°C. Na temperatura ambiente sua decomposição em radicais livres é muito lenta e não

pode curar resinas de poliéster insaturado sem outros promotores. Na presença de octoato de cobalto ou naftenato, ele pode ser decomposto rapidamente para uma polimerização rápida e obtenção de curtos ciclos de cura. Por outro lado, TBPB é um iniciador típico de altas temperaturas com vida média de 1h a 122°C. O efeito do cobalto na decomposição do TBPB em baixas temperaturas não é tão significativa quanto para o MEKP (Cao e Lee, 2003).

A figura 4.6 apresenta a dependência da massa molecular média (MW) do polímero em função da quantidade de iniciador MEKP utilizada em uma composição com 48%p de estireno. Maiores valores de MW, entre 6300 e 7300 g/mol, podem ser obtidos utilizando MEKP em quantidades entre 1,5 e 3,5%p. Altas concentrações de MEKP (10%p) resultam numa pronunciada redução de MW com valores abaixo de 3000 g/mol, acompanhado de amarelamento do polímero sólido. Além disso, a figura demonstra a relação entre a microdureza e a quantidade de MEKP utilizada. Os maiores valores podem ser obtidos para teores de 3%p de peróxido. Cadeias poliméricas curtas, como resultado de uma grande quantidade de MEKP, causam um pronunciado amolecimento do polímero com baixos valores de dureza (Hanemann et al., 2010).

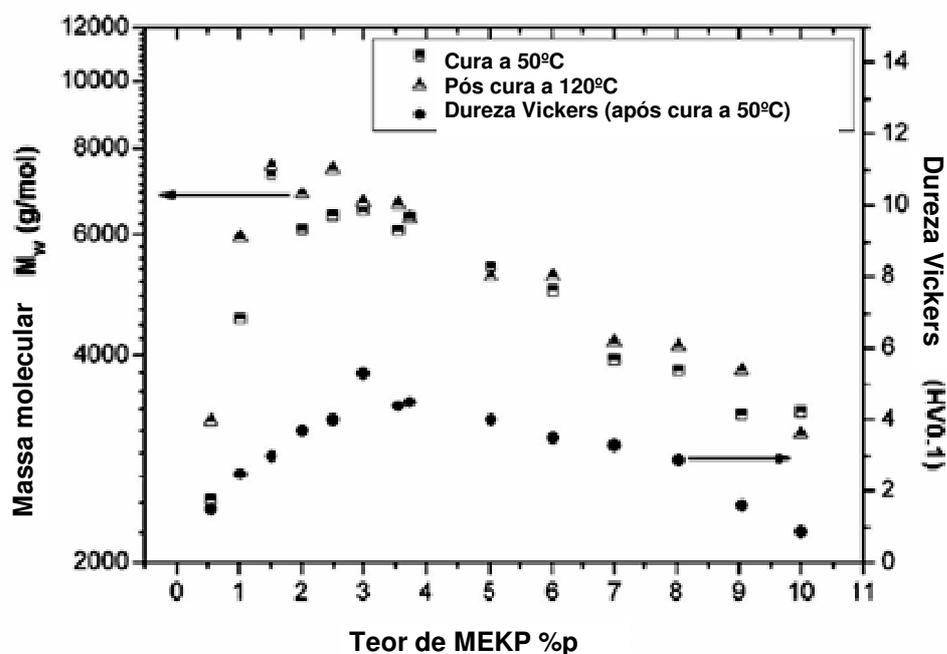


Figura 4.6 - Dependência da massa molecular média (MW) e dureza em função do teor de iniciador MEKP em uma resina poliéster com 48%p de estireno (Hanemann et al., 2010).

Em processamentos à temperatura ambiente, sem fontes externas de aquecimento, as cadeias poliméricas apresentam dificuldade de movimentação após a gelificação e a reação se torna de difusão controlada. Isso impede as resinas de poliéster insaturado de alcançarem uma grande conversão final e baixos resíduos de estireno quando curadas a baixas temperaturas. Cargas são usualmente adicionadas às resinas de poliéster insaturado para compensar contrações de polimerização durante o processo de moldagem. Embora as cargas promovam uma redução na contração dos sistemas de resinas de poliéster insaturado, a reação exotérmica pode diminuir uma vez que a carga é um componente não reativo no sistema, o que pode causar um aumento do resíduo de estireno. Um aumento na temperatura de 35 para 100°C promove uma redução do estireno e do poliéster insaturado residuais de cerca de 10% para um valor próximo a 0% (Cao e Lee, 2003), como pode ser observado na tabela 4.2.

De forma geral, as resinas de poliéster são usadas na fabricação de peças moldadas, com ou sem fibra de vidro, tais como: piscinas, barcos, banheiras, tanques, telhas, domos, botões, bijuterias, assentos sanitários, móveis para jardim, massa plástica, mármore sintético, etc.

Tabela 4.2 - Influência da temperatura nos teores de estireno e poliéster insaturado residuais (3,5%LPA, 0,5% CoOct, 300ppm BQ) (Adaptado de Cao e Lee, 2003).

Iniciador	Temperatura °C	Residual %p	
		Estireno	Poliéster insaturado
1,3% MEKP + 0,4%TBPB	35	12,3	8,0
	60	0,9	3,5
	75	0,38	2,1
	100	0,0	0,7
1,3% MEKP + 0%TBPB	35	17,6	8,4
	60	7,2	5,4
	75	7,1	5,2
	100	0,5	0,8

4.1.2.2 Polímeros reforçados por partículas

Os reforços para compósitos não necessitam necessariamente estarem na forma de fibras longas. Os reforços podem ter a forma de partículas, flocos, whiskers, fibras curtas ou fibras contínuas (Chawla, 1998).

A disponibilidade de materiais na forma de partículas é significativamente maior que na forma de fibras, devido ao fato de que a produção de materiais na forma de partículas é mais simples (Levy Neto e Pardini, 2006).

Compósitos poliméricos particulados tem uma longa história e os recém chegados a este campo de estudo esperam encontrar uma área de ciência bem compreendida restando alguns poucos desafios, entretanto, estes logo se espantam ao descobrir que isso está longe de ser verdade e, com exceção de algumas generalizações e informações básicas, ainda resta muito a ser estabelecido (Rothon, 1995).

Um dos fascínios de se trabalhar no campo dos compósitos poliméricos particulados está na grande variedade de materiais usados como cargas que vão do simples giz até complexas terras raras (Rothon, 1995).

Os compósitos particulados são subclassificados de acordo com o tamanho de partícula e podem ser divididos em: compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão (Callister, 2008).

As cargas minerais são parte significativa na indústria mundial de polímeros. O consumo destas cargas em borrachas e plásticos estão estimadas em cerca de 2,5 milhões de toneladas por ano no oeste europeu (Rothon, 1995).

As cargas são incorporadas aos polímeros com o objetivo de modificar suas propriedades ou de reduzir o custo dessas composições (Wiebeck e Harada, 2005).

A adição de cargas particuladas provoca um aumento na viscosidade do material fundido, ou da resina no caso dos termorrígidos, dificultando o processamento. Essas cargas geralmente reduzem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga. Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração no resfriamento ou na cura (Rabello, 2007).

A aplicação de cargas minerais se desenvolveu inicialmente em bases mais empíricas. As indústrias norte-americana e européia, no entanto, logo descobriram que

mecanismos de ação física e mecânica das partículas minerais nos compósitos plásticos, e da natureza das interfaces químicas mineral/polímeros/aditivos, poderia-se ampliar as aplicações dos minerais, uma vez otimizadas suas características, e criar novos espaços de mercado para aquelas resinas já existentes (Ciminelli, 1988).

Em geral o uso de cargas inertes altera da seguinte forma as propriedades dos polímeros:

- Maior estabilidade dimensional;
- Menor retração de moldagem;
- Menor dependência das propriedades com a temperatura;
- Maior rigidez;
- Maior dureza;
- Maior densidade;
- Maior HDT;
- Acabamento superficial inferior;
- Menor resistência à tração;
- Menor fluência;
- Menor custo.

As propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos particulados são diretamente influenciadas pelo tamanho e distribuição de tamanho das partículas e da fração volumétrica destas partículas no compósito (Levy Neto e Pardini, 2006).

As partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou de melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula (Callister, 2008).

Apesar de qualquer material finamente dividido e estável nas condições de processamento dos polímeros poder, em princípio, ser utilizado como carga, são poucos os tipos empregados comercialmente. Alguns critérios de seleção para estas cargas avaliam suas propriedades intrínsecas, razão de aspecto, tamanho e distribuição de tamanhos, natureza química da superfície, pureza química, higroscopicidade, abrasividade, custos, entre outras características (Rabello, 2007).

Partículas rígidas, quando adicionadas aos polímeros, geralmente, aumentam o módulo de elasticidade e a temperatura de deflexão térmica, diminuem a contração no molde, podem diminuir o calor específico e aumentar a condutividade térmica, aumentam a opacidade de compósito e podem melhorar a aparência. Em matrizes frágeis, a adição de partículas minerais inorgânicas pode aumentar a tenacidade. Em matrizes dúcteis, geralmente a adição de minerais diminui a energia de fratura do material (Dalpiaz, 2006)

Um aspecto de fundamental importância é a concepção da carga como um componente de um material compósito e não como um simples aditivo de polímero (Rabello, 2007).

As cargas minerais mais utilizadas são carbonatos, argilas e talcos, e outros silicatos também são de interesse.

A escolha da carga ou reforço mineral não pode ser condicionada a critérios técnicos, a escolha deverá ser viável economicamente e estrategicamente. Os critérios econômicos vão se referir ao custo final do produto mineral, condições de pagamento, qualidade dos serviços de vendas, capacidade de produção e prazo de entrega, entre outros. Os critérios estratégicos são fundamentais para a garantia de continuidade e expansão do projeto, e se referem principalmente ao volume de reservas minerais do produtor mineral analisado, capacidade e tecnologia de mineração, política de investimentos em tecnologia de produto e produção, garantia de qualidade.

Observa-se que os carbonatos contribuem com mais da metade do consumo de cargas em polímeros, destes o carbonato de cálcio é o principal exemplo (Rabello, 2007).

Dessa forma os resíduos utilizados mostram-se adequados para o uso proposto, uma vez que são constituídos por carbonatos, materiais utilizados de forma expressiva no carregamento de polímeros, e pelo fato deste resíduo estar disponível em grandes quantidades, apresentando atualmente problemas de estocagem para a indústria de rochas ornamentais.

A seguir serão tratados alguns aspectos dos carbonatos de cálcio e cálcio-magnésio, cargas comercialmente utilizadas e que são constituintes dos mármore.

4.1.2.2.1 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é um dos minerais mais abundantes, encontrado em várias formas e em todo mundo. É muito estável e por isso amplamente utilizado como carga na indústria do plástico. O PVC, poliolefinas, fenólicas, poliésteres e epóxies são resinas que podem formar compósitos com o carbonato de cálcio (Wiebeck e Harada, 2005).

Outras propriedades do CaCO_3 que podem ser destacadas são a não abrasividade, é um material atóxico, apresenta baixa absorção de plastificantes e boa resistência à decomposição térmica durante o processo e possui uma cor bastante clara (Ferreira e Nunes, 2007).

O carbonato de cálcio existe em três formas alotrópicas, aragonite, calcita e vaterita, entretanto, somente a calcita apresenta real importância. A calcita é um cristal romboédrico, com peso específico de $2,7 \text{ g/cm}^3$, dureza Mohs 3 e pH entre 9 e 10. Depósitos comerciais ocorrem em todo mundo. Estes depósitos diferem consideravelmente não somente em pureza, mas por tamanho e gênese, essas variações afetam a natureza do material produzido. Ao longo dos anos vários termos têm sido usados para descrever estes diferentes materiais, e os termos geralmente utilizados na atualidade são giz, calcário e mármore (Rothon, 1995).

O carbonato de cálcio ou calcita natural é obtido comercialmente a partir de rochas ou minérios de naturezas diferentes: calcáreo, mármore calcítico ou “chalk”(“whiting”), uma rocha sedimentar de origem calcítico-orgânica. A calcita microcristalina tipo “chalk” com partículas lisas de forma tubular a arredondada, predominante na Europa, contrasta com as partículas irregulares e pontiagudas, cuja morfologia tende ao romboédrico, mais abrasivas provenientes de calcáreo e mármore que predominam nos Estados Unidos (Ciminelli, 1988).

As reservas brasileiras de calcário, medidas e totais, são de 39,7 e 81,2 bilhões de toneladas, respectivamente (Dalpiaz, 2006)

O calcário é o carbonato de cálcio em sua forma natural, formado em depósitos calcificados, originalmente sedimentados e mais tarde consolidados com o calor e a pressão; são impuros, com teores elevados de ferro e silicatos (Wiebeck e Harada, 2005).

De forma geral os calcários da região do Norte Fluminense e de Cachoeiro de Itaipemirim são de natureza semelhante, brancos e cristalinos e com grande percentagem de calcita, passando mesmo este mineral a predominar em algumas jazidas (Lima, 2009).

Os mármorees cientificamente são rochas metamórficas e recristalizadas de granulometria grossa, compostos principalmente de minerais carbonáticos, tais como calcita (CaCO_3) e dolomita ($(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$), etc. Mas sob o ponto de vista comercial, são incluídas também as rochas carbonáticas sedimentares, tal como calcário (Vargas *et al.*, 2001).

O mármore é um calcário metamórfico. Sob altas pressões e temperaturas a calcita original (ou aragonite) foi recristalizada dando origem a uma rocha de grãos grosseiros, com maior dureza e densidade que o giz (Rothon, 1995).

As diversas colorações e veios que aparecem nos mármorees são devidos aos minerais que contém ou à substância orgânica. Em seu estado de pureza é de coloração branca. O mármore é muito usado para a estatuária e também como ornamento para pisos, soleiras e bancadas de mesa (Lima, 2009)

Existem no Brasil poucas áreas onde os depósitos de calcário, mármore e calcita são suficientemente puros para o uso como cargas de PVC, mas a produção é adequada para abastecer o mercado (Wiebeck e Harada, 2005).

O carbonato de cálcio é produzido em diferentes distribuições de tamanho de partícula, grades comerciais incluem partículas muito finas que não estavam disponíveis há algumas décadas e também partículas com superfície modificada para facilitar a dispersão. Grades de carbonatos de cálcio tratados superficialmente com estearatos são facilmente dispersas em PVC e em outras resinas (Wiebeck e Harada, 2005).

O carbonato de cálcio é utilizado em muitas borrachas e plásticos, principalmente para a redução de custo, entretanto, a utilização de grades ultrafinas, especialmente as tratadas com estearatos podem obter vantagens técnicas (Rothon, 1995).

Algumas aplicações típicas para o carbonato de cálcio são as tubulações e pisos de PVC, e as borrachas para produção de sapatos.

4.1.2.2.2 Dolomito

Outro carbonato mineral comumente usado como carga é o dolomito.

O dolomito trata-se de um calcário que contém aproximadamente 45% de carbonato de magnésio. Outros calcários com teores menores de $MgCO_3$ são conhecidos como magnesianas (Wiebeck e Harada, 2005).

É encontrado usualmente em cristais romboédricos, apresenta dureza Mohs 3,5, densidade $2,85 \text{ g/cm}^3$, e ligeiramente mais resistente a ácidos que a calcita mas, em geral as propriedades minerais e as propriedades no polímero são similares (Rothon, 1995)

De longe a calcita apresenta maior valor econômico, comparada às demais, dolomita, mármore e greda ou giz (Sampaio e Almeida, 2008).

Seu uso em plásticos tem o mesmo objetivo da calcita, entretanto, partículas ultrafinas não estão disponíveis, pois, em função de sua dureza superior a da calcita o custo de moagem é maior.

4.1.2.3 Moldagem de compósitos por transferência de resina

Processos de moldagem líquida de compósitos requerem a impregnação de uma pré-forma fibrosa por uma resina polimérica, sendo composta normalmente de fibras de vidro ou carbono. Dentro dessa família de processos, encontra-se a moldagem por transferência de resina (RTM), que tem sido utilizado para produzir compósitos de alto desempenho, como componentes estruturais na indústria automotiva, mas que também vem ganhando espaço nas indústrias civil, aeroespacial e militar (Hiller *et al*, 2006).

A moldagem por transferência de resina (RTM) é um processo de baixa pressão, utilizando um molde fechado que permite a obtenção de compósitos moldados com alta qualidade dimensional e superficial, usando uma resina termorrígida em estado líquido podendo ter várias formas de reforços com fibras. Entre os polímeros tipicamente usados como reforços de fibra de vidro há os epóxis, vinil-éster, metilmetacrilato, poliéster e fenólico. Outros tipos de fibra como as de aramida, carbono

e outras fibras sintéticas podem ser utilizadas como reforço, individualmente ou em combinação com outras. A escolha do polímero para a matriz e do reforço influenciaram diretamente nos custos de produção do material, assim como no comportamento mecânico e acabamento superficial da peça moldada. Além dos polímeros e fibras de reforço, cargas minerais podem ser adicionadas para melhoria do retardamento ao fogo, módulo de flexibilidade e acabamento superficial (JHM Technologies, 2011).

O processo de RTM foi originalmente desenvolvido por volta de 1940, com pouco sucesso comercial. Esse desinteresse pelo processo durou até por volta de 1960 a 1970, quando então foi impulsionado pela indústria de teclado de computadores, funil para fertilizantes, etc. Nos últimos anos, o desenvolvimento do RTM foi impulsionado pela indústria aeroespacial, automotiva, esportes e biomédica. Atualmente, o processo por RTM está sendo considerado por todos os setores da indústria de compósitos para a fabricação de materiais compósitos com performance adequado e custos acessíveis (Amorim Jr., 2007).

Existem diversas variações desse tipo de processamento. Essencialmente, todas envolvem o movimento da resina em uma pré-forma para que essa seja completamente saturada formando um material compósito. Essas variações são conhecidas como processos tipo RTM. Uma delas é o processamento por RTM assistido a vácuo, ou VARTM ("vacuum assisted RTM"). Nesse caso, uma bomba de vácuo é conectada à saída, gerando um maior gradiente de pressão e retirando bolhas da pré-forma (Alves, 2006).

Os processos de LightRTM (conhecidos como LRTM, ECO, Vacuum Molding, VARTM) para compósitos reforçados por fibras tem recentemente assumido a liderança como o processo de moldagem fechada, sendo mais popular para pequenos e médios volumes de aplicação. Essa tecnologia de ponta vem deslocando o RTM tradicional, sendo muito comum em aplicações marítimas, automotivas, industriais e na área médica, em que os compósitos moldados requerem os dois lados acabados e tolerância dimensional apertada (JHM Technologies, 2011).

Características do RTM como a obtenção de peças com as faces acabadas e uma boa tolerância dimensional apresentaram-se interessantes na produção do material proposto, uma vez que permitiria a redução das etapas de acabamento das peças.

Um processamento típico de RTM pode ser dividido em cinco etapas, conforme esquematizado na Figura 4.7. Inicialmente, a pré-forma é preparada e posicionada no molde. O molde é, então, fechado e a pré-forma é comprimida. Em seguida, a resina é injetada no molde e as fibras são impregnadas. Finalmente, depois da cura da resina o molde é aberto e a peça retirada. O molde de RTM deve possuir pelo menos uma entrada para injeção da resina e uma saída para permitir, durante a injeção da resina, a saída do ar de dentro do molde. Em peças grandes, é comum a presença de várias entradas e saídas (Alves, 2006).

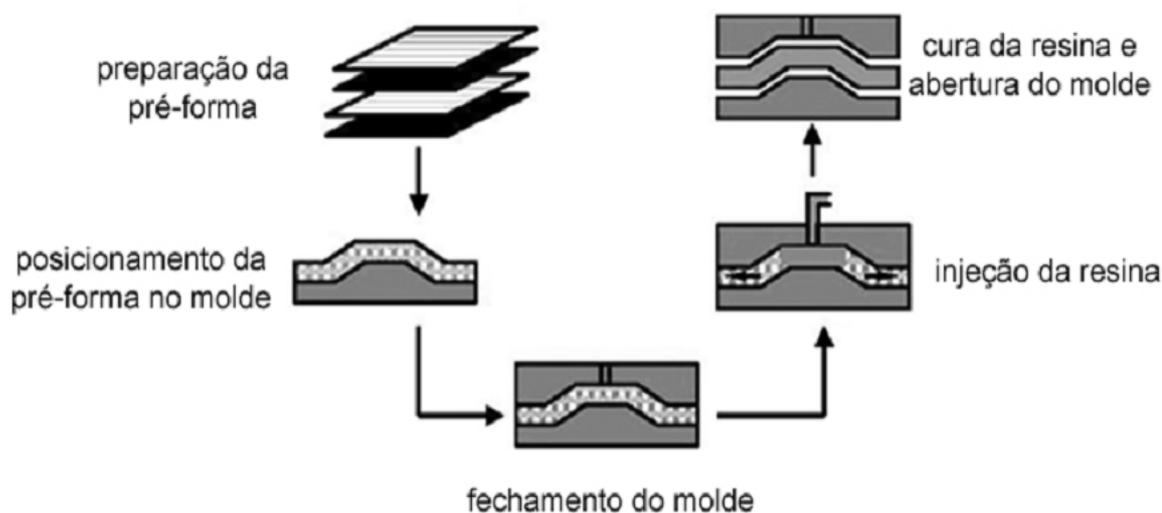


Figura 4.7 - Esquema do processamento por RTM (Alves, 2006).

4.1.2.4 Utilização do vácuo na moldagem de compósitos

A moldagem a vácuo é um processo alternativo da injeção de resina poliéster insaturado. É semelhante ao processo RTM. A diferença é que na moldagem à vácuo a mistura com resina é puxada para dentro do molde, enquanto no RTM ela é colocada sob pressão. O esquema da figura 4.8 mostra o molde fechado (tipo punção/matriz), vedado com borracha, onde na periferia do molde é aplicado vácuo. O ar que fica dentro do molde é retirado permitindo assim a entrada da resina. (Fibercenter, 2010)

Outro processo utilizado na produção de compósitos, mas não muito divulgado pela indústria, é o de vibro compressão a vácuo. Neste processo cargas minerais são misturadas à resina e a massa é então compactada sob vibração e aplicação de vácuo. Atualmente os materiais conhecidos como rochas artificiais são produzidos por este processo. O processo de vibro compressão à vácuo ilustrado na figura 4.9.

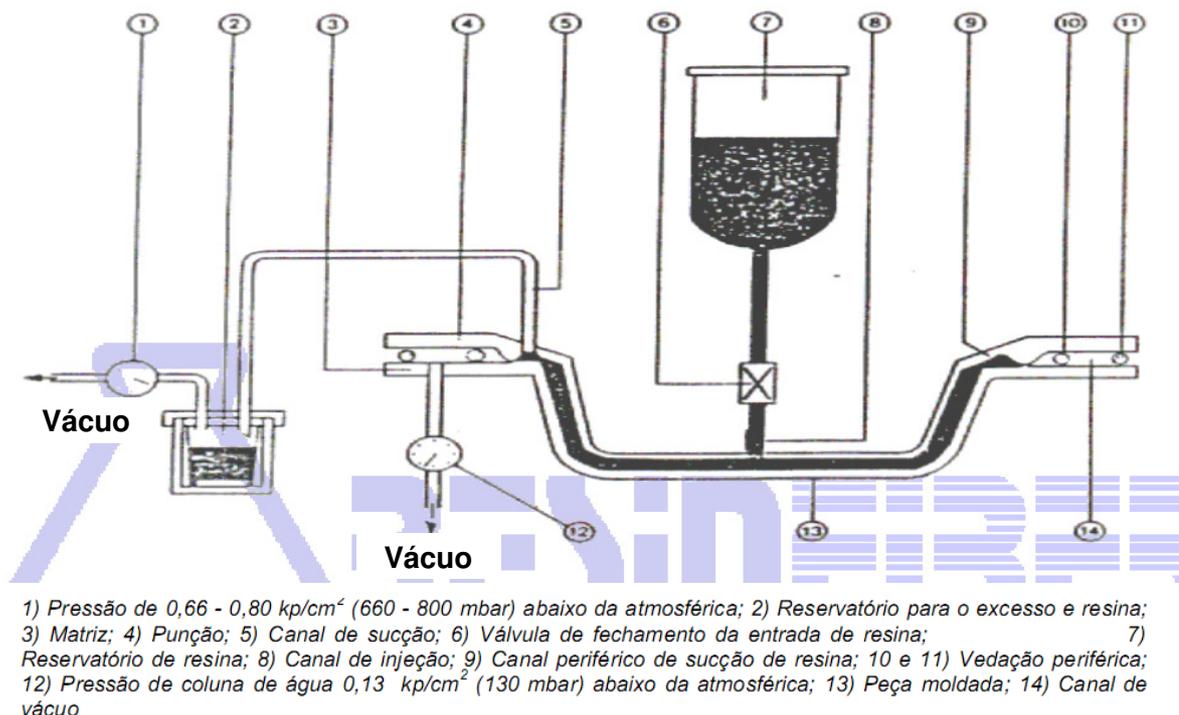


Figura 4.8 - Representação esquemática do processo de moldagem por transferência de resina à vácuo (Fibercenter, 2010)

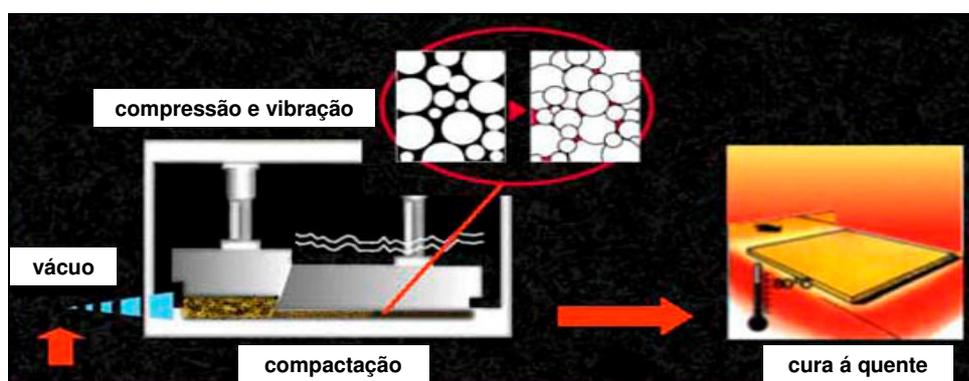


Figura 4.9 - Ilustração do processo de vibro compressão à vácuo (Caesarstone, 2010).

Estudos sobre este material e processo não são comuns de serem encontrados. Le-
e *et. all* (2008), produziu placas de “rocha artificial”, utilizando um processo com as
variáveis: vibração, compressão e vácuo; as mesmas variáveis utilizadas pela in-
dústria que produz comercialmente este tipo de material, ou seja, o processo de vi-
bro compressão à vácuo. A figura 4.10 ilustra o equipamento utilizado neste estudo.
Conclui-se neste trabalho que, mantendo-se a frequência de vibração e a pressão
de compactação, menores pressões eram capazes de aumentar a densidade do
material, reduzir a absorção de água e melhorar as propriedades mecânicas como
resistência à compressão e a flexão. A tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos.

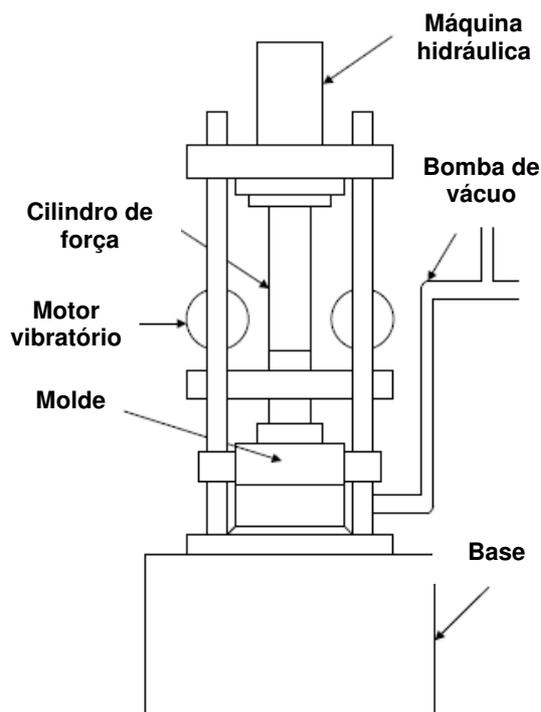


Figura 4.10 - Esquema da prensa vibratória à vácuo utilizada por Lee *et. all* em sua pesquisa. (Lee *et. all*, 2008).

Tabela 4.3 - Propriedades físicas obtidas em diferentes níveis de vácuo (frequência de vibração 50Hz, pressão de compactação 14.7 MPa). (Lee *et. all*, 2008).

Vácuo (mmHg)	50	100	150	200
Densidade	2,444	2,303	2,248	2,048
Absorção de água (%)	0,011	0,125	0,202	0,211
Resistência à flexão (MPa)	52,1	47,9	40,7	32,0
Resistência à compressão (MPa)	151,3	106,0	94,6	78,7

Uma outra alternativa de processamento de compósitos à vácuo trata-se do processo Rapid Press Consolidation Technique (RPTC). Neste processo o equipamento principal consiste numa unidade de pré-aquecimento, um sistema de transporte e uma prensa como mostrado na figura 4.11. Estes elementos podem ser controlados por computador para produção em massa. Neste equipamento o vácuo atua na etapa de pré aquecimento com a finalidade de reduzir a porosidade.

Lee e Shin (2002), estudaram a influência do vácuo, temperatura do molde e taxa de resfriamento na produção de compósitos fibra de vidro/PET pelo processo RPTC.

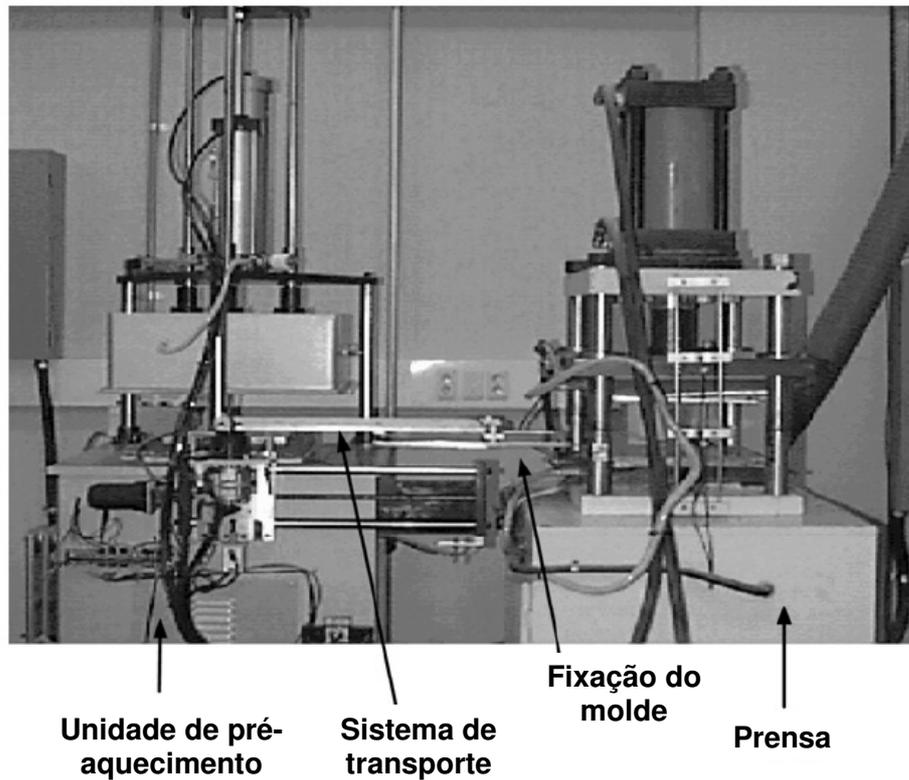


Figura 4.11 - Exemplo de equipamento utilizado em RPTC (Lee e Shin, 2002)

Neste estudo observou-se que as amostras que não utilizaram vácuo na etapa de pré-aquecimento apresentaram cerca de 1,9% de porosidade, enquanto que, as amostras produzidas com auxílio de vácuo apresentaram cerca de 0,3 – 0,4% de porosidade. O aspecto das peças pode ser observado nas micrografias apresentadas na figura 4.12. As fibras parcialmente danificadas destacadas na figura, segundo o autor, foram danificadas pelo processo de polimento para observação em microscópio.

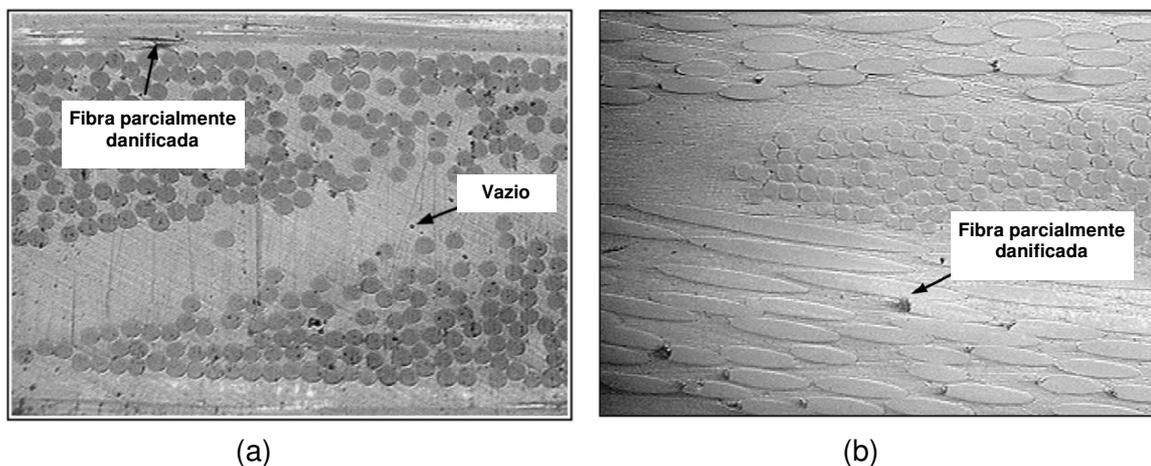


Figura 4.12 - Micrografias com aumento de 200 X de placas produzidas pelo processo RPCT. (a) sem vácuo (b) com vácuo. (Lee e Shin, 2002)

As amostras após ensaio de tração são mostrados na figura 4.13, a extensão da delaminação é claramente diferente. A tensão de tração é aumentada de 141MPa para 258 MPa. Percebe-se então que o vácuo durante o pré-aquecimento evita a formação de porosidades que afetam as propriedades mecânicas.

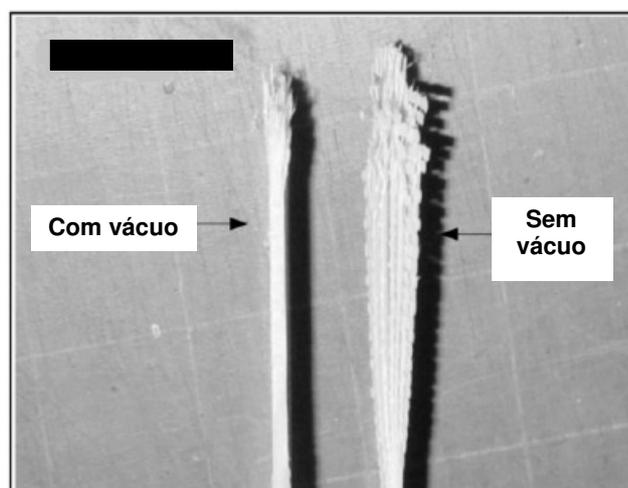


Figura 4.13 - Influência do vácuo na extensão de delaminação da fibra após tração. (Lee e Shin, 2002)

De uma forma geral, o vácuo favorece a retirada do ar preso à carga e à massa durante a moldagem do compósito, reduzindo o nível de porosidade da placa após moldagem, o que se mostra interessantes na obtenção das placas propostas, nas quais buscamos um alto desempenho, que pode ser prejudicado pelo excesso de porosidades. Além disso, em processamentos do tipo RTM, o vácuo favorece a entrada da resina no molde e um melhor preenchimento do molde, condição que favorece a redução nas falhas de preenchimento.

4.2 CONCRETO POLIMÉRICO

No mundo industrializado, as décadas de sessenta e setenta do século passado foram caracterizados por uma crença ilimitada em novos e modernos materiais e técnicas. O uso dos polímeros foi considerado um sinal de progresso e uma atitude moderna na construção e na indústria. Painéis de poliéster reforçado com fibra de vidro, resinas poliéster e argamassas poliéster eram conhecidas como plásticos baratos. Colas epóxi foram usadas como adesivos de alto desempenho em concretos pré fabricados, resinas epóxi foram utilizadas como ligantes em revestimentos resistentes a produtos químicos e sistemas de pavimento, bem como em aplicações

para isolamento elétrico, resinas acrílicas foram usadas na construção de estruturas para máquinas. Pesquisas buscando o desenvolvimento de novos polímeros, a melhoria contínua dos polímeros existentes, e novas aplicações para polímeros e concretos poliméricos foram constantemente desenvolvidas. Na indústria da construção o uso de polímeros foi gradualmente aumentado. Neste tempo, a ciência dos materiais de construção era um campo subdesenvolvido na indústria da construção e na ciência. Então, o uso extensivo de polímeros puros levou a problemas e incompatibilidade física e química, mau funcionamento mecânico e problemas de durabilidade (Gemert et al., 2005).

Concretos poliméricos eram usados antes de 1958 nos Estados Unidos na produção de revestimentos para construções. Estes materiais consistem de agregados com um aglomerante polimérico que não contém cimento ou água. Poliéster com estireno, acrílicos e epóxies têm sido as resinas/monômeros mais utilizados, mas furanos e uretanos também têm sido utilizados. Além do revestimento de pré moldados, o concreto polimérico foi utilizado inicialmente no mármore sintético como bancadas, lavatórios, entre outros. Esforços consideráveis têm sido feitos para o desenvolvimento e uso do concreto polimérico como um material de reparo para concretos. Sua cura rápida, excelente ligação ao concreto e ao aço, e excelente resistência e durabilidade o tornam um material de reparação muito atraente (Fowler, 1999).

O concreto polimérico é um material compósito em que materiais poliméricos (resinas) são usados para ligar os agregados de modo semelhante ao do cimento portland usado na preparação de concretos de cimento portland. Atualmente os concretos poliméricos são utilizado de forma muito eficiente em componentes pré moldados para construção de painéis de ponte, contêineres para resíduos perigosos, bases para máquinas e em diversos utilitários. O uso de resinas poliméricas ao invés do cimento portland nas formulações de concreto melhora o comportamento mecânico de uma forma geral e proporciona propriedades desejáveis para durabilidade como alta resistência à abrasão e impermeabilidade a água e sais. Devido à sua excelente resistência à umidade e à corrosão os concretos poliméricos também são usados no reparo de pavimentos, construções, pontes, pisos e barragens (Fattah e El-Hawary, 1999).

O concreto polimérico é um compósito no qual o agregado é colado entre si numa matriz com um aglomerante polimérico. Estes compósitos não contém a fase de

cimento portland hidratado, embora o cimento portland possa ser usado como agregado ou filler. Os monômeros mais utilizados são: metacrilatos, epóxi, furfurolo, estireno, trimetilpropano de trimetacrilato, poliéster insaturado e éster de vinila. A produção do CP é feita pela mistura de um ou mais monômeros na forma líquida ao sistema de agregados. Aceleradores e catalisadores de polimerização são empregados na mistura para completar a polimerização dos monômeros. Os agregados mais utilizados são: areia silicosa, granito, cascalho de rio, basalto, cinzas volantes, carbonato de cálcio e pó de sílica. Os agregados devem ser secos (menos que 0,2% de umidade) e livres de sujeiras e de materiais orgânicos. A textura superficial influencia no estado fresco do concreto. Agregados lisos oferecem maior trabalhabilidade à mistura e requerem menor quantidade de resina para envolvê-los (Lintz, 2003).

Em engenharia usa-se principalmente silicato ou granito como material de enchimento, com diâmetro médio de até 8 mm. A proporção entre ligante (resina epoxi) e material de enchimento (SiO_2) é usualmente de 10% e 90% (dependendo da aplicação e do comportamento requerido do dispositivo, estas taxas podem variar). A mistura destes elementos resulta em uma substância que, colocada em moldes, passa por um processo de cura – uma reação química que causa um pequeno aquecimento. Antes do início do processo de cura, os moldes já cheios são posicionados em um equipamento vibratório para que haja uma maior compactação do material. Após aproximadamente 24 horas é obtida uma resistência à compressão de 130 MPa. Suas vantagens frente ao granito natural estão na melhoria da capacidade de amortecimento e na facilidade para obtenção de formas. No entanto, não é simples conseguir um elevado grau de empacotamento, durante a fabricação deste material (Stoeterau, 2004).

Algumas variáveis como pressão de compactação, condições de vácuo e frequência de vibração têm sido estudadas com o intuito de aumentar a resistência à compressão destes materiais. Na figura 4.14 podemos observar a influência destas três variáveis para diferentes taxas de agregado grosso/fino.

Os concretos resinosos ou concretos poliméricos apresentam maior resistência, ductilidade e endurecimento mais rápido que os concretos convencionais, além de uma retração controlada. Devido a razões econômicas, o uso de concretos poliméricos foi limitado a trabalhos de reparo. Porém, com o aumento do número de fabricantes e melhoria da tecnologia de produção, o custo das resinas vem caindo e seu

uso estrutural, além dos reparos, está se tornando possível. Concretos poliméricos podem se utilizados na fabricação de componentes estruturais, em alguns casos juntas, ou camadas no concreto tradicional para aumento da ductilidade da estrutura (El-Hawari e Fattah, 1999)

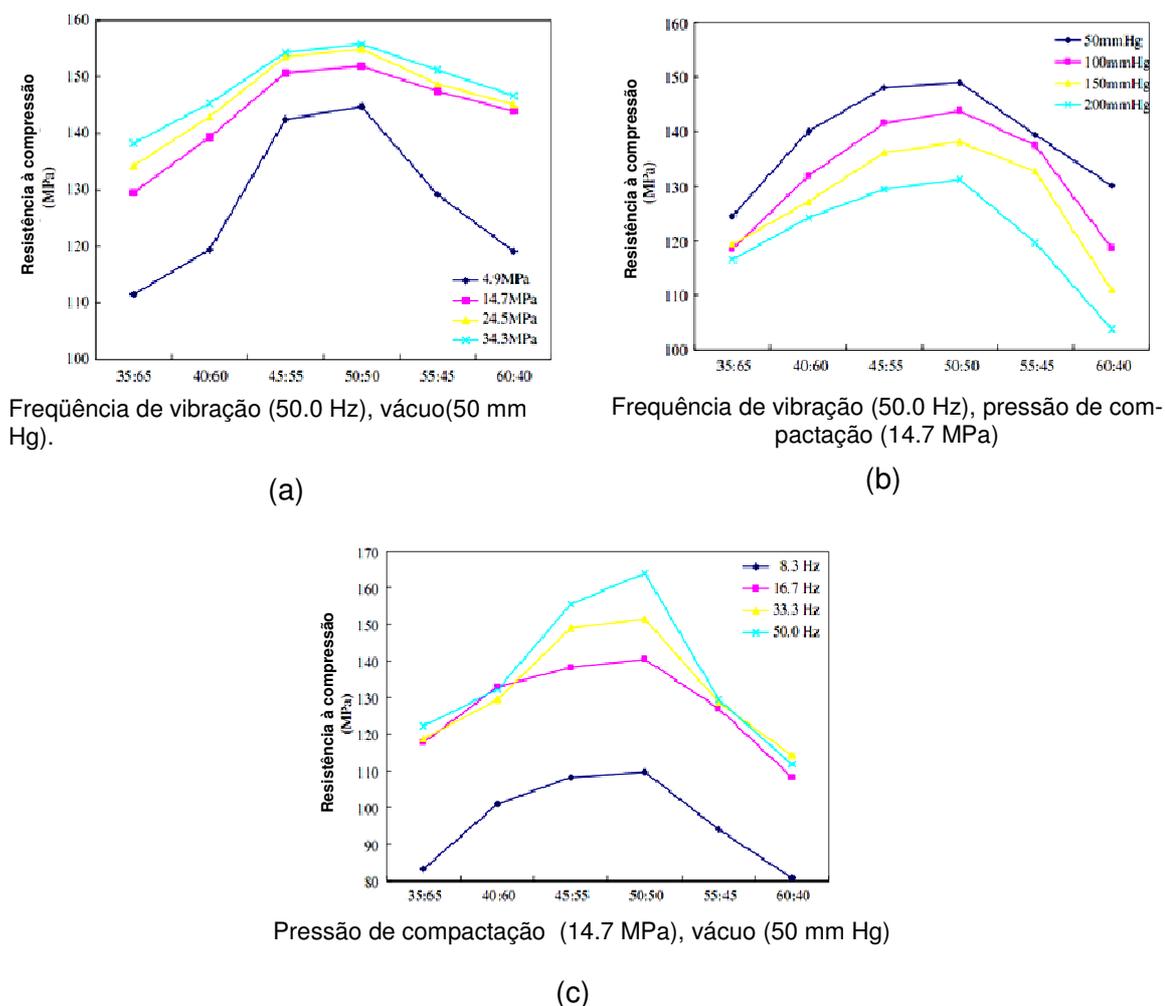


Figura 4.14 – (a) Efeito da tensão de compactação, (b) Efeito do vácuo, (c) Efeito da frequência de vibração na resistência à compressão de concretos poliméricos com diferentes taxas de agregado fino/grosso (Lee *et al.*, 2008)

Como citado anteriormente o concreto polimérico já é usado desde a década de 50 em revestimentos para a construção civil. Além disso pode ser constituído por vários tipos de agregados e resinas. Dentre os agregados citados os carbonato de cálcio e magnésio, constituintes dos mármore, e dentre as resinas as de poliéster insaturado, podem ser utilizadas. Tem-se ainda que a proporção entre cargas e resina está em torno de 90% para o teor de cargas e 10 % para o teor de resina. Estas características enquadram o compósito proposto, assim como os demais mármore artificiais, na categoria de concretos poliméricos.

4.2.1 Rocha artificial

A rocha artificial comumente conhecida como rocha industrializada ou rocha composta, é produzida por 95% de agregados naturais, ou seja, é considerado praticamente um material natural. Os agregados que compõe a rocha artificial podem ser constituídos por – partículas de mármore, granito triturado, areia de quartzo, cristais de vidro como sílica ou óxido de silício (SiO_2) e demais compostos – que são misturados juntamente com agentes aglutinantes, como a resina de poliéster, por exemplo, que dependendo do agregado principal origina-se o tipo de rocha artificial. Dentre os tipos de Rocha artificial, podemos destacar três linhas de produção, a realizada através de partículas de mármore e resina de poliéster, conhecida como “mármore composto”, a de produção à base de cristais de vidro, conhecida como “superfície cristalizada de vidro”, e por fim a produção realizada por agregados de quartzo e granito triturado, conhecida como “superfície de quartzo” (Pedra artificial, 2010).

Apesar de alguns profissionais não o considerarem, a rocha artificial é um concreto polimérico, uma vez que se encaixa na definição de agregado mineral mais ligante (Resina como ligante, 2010).

As primeiras peças produzidas com este material surgiram no mercado há cerca de duas décadas. Este novo material apresentava propriedades superiores à do mármore natural (Fibercenter, 2010).

O granito sintético, segundo as empresas que mais se sobressaem no desenvolvimento da rocha artificial e construção de equipamentos para a manufatura deste produto, é um material maciço, impermeável, não mancha, uma vez que impede a penetração de líquidos, mantendo-os apenas sobre a sua superfície já que a resina serve não só para fazer a aderência entre as partículas da rocha, mas penetra entre os seus interstícios (vazios ou poros) eliminando a porosidade natural da pedra (Molinari, 2007).

O produto é composto de resina poliéster insaturado mais um mix de materiais. Em 99% dos casos, a resina poliéster predomina porque é mais fácil de ser trabalhada e possui custo mais baixo. O poliéster chega a custar metade do preço de uma resina acrílica, por exemplo (Resina como ligante, 2010).

Além disso, se comparadas às resinas epóxi, as resinas poliéster apresentam baixo

custo e são facilmente encontradas (Gorninski e Kazmierczak, 2008).

Recentemente a Reichhold do Brasil lançou uma resina com base 100% dicitlopentadieno (DCPD), desenvolvida especificamente para a fabricação de mármore sintéticos, produzidos pelo processo de casting. De acordo com estudos realizados pela Reichhold as resinas em base DCPD agregam maiores atributos às peças em mármore sintético, propiciando maior aceitação de cargas minerais, o que propicia cortar custos, diminuir as contrações, melhorar o brilho e, ainda, reduzir a emissão de voláteis (Moraes, 2009)

A carga mineral utilizada, na realidade é uma mistura de cargas minerais de granulometrias diferentes, desde uma carga mineral mais fina até uma mais grossa, que tem como finalidade dar um melhor empacotamento entre as cargas, aumentando a resistência mecânica e reduzindo a contração e empenamento da peça (Fibercenter, 2010).

A mistura pode ser de:

- cargas e pigmentos
- lascas de mármore natural
- lascas de mármore, cargas e pigmentos
- pedras naturais + hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$

O Mármore Composto ou (mármore artificial/ industrializado), é produzido entre a mistura de partículas de mármore natural (95%) e agentes aglutinantes (5%), resultando num material aparentemente similar ao mármore natural como pode ser observado na figura 4.15.

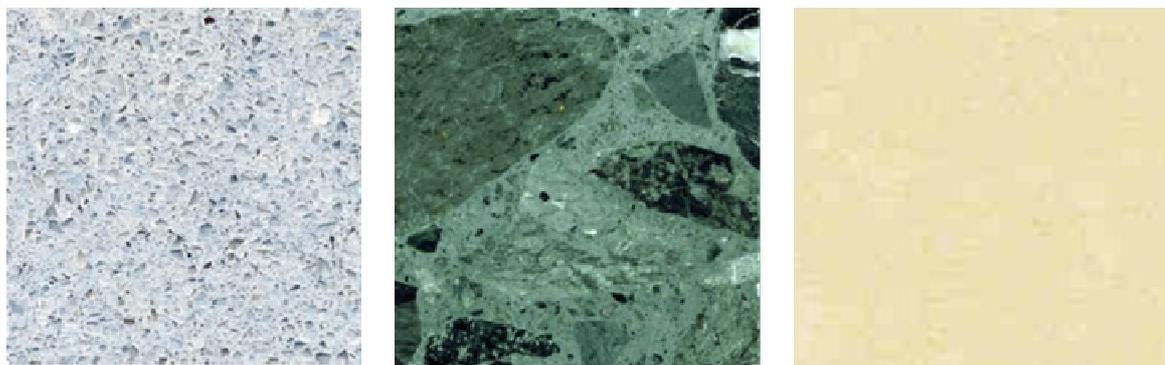


Figura 4.15 - Aparência de rochas artificiais disponíveis comercialmente (Alicante, 2010)

A indústria de mármore sintético utiliza carbonato de cálcio de rochas calcáreas, pó de mármore, pedras de diferentes granulometrias e resina para a fabricação de blocos que são enviados para serragem e polimento (Pereira, 2006).

A figura 4.16 traz uma visão mais detalhada do processo

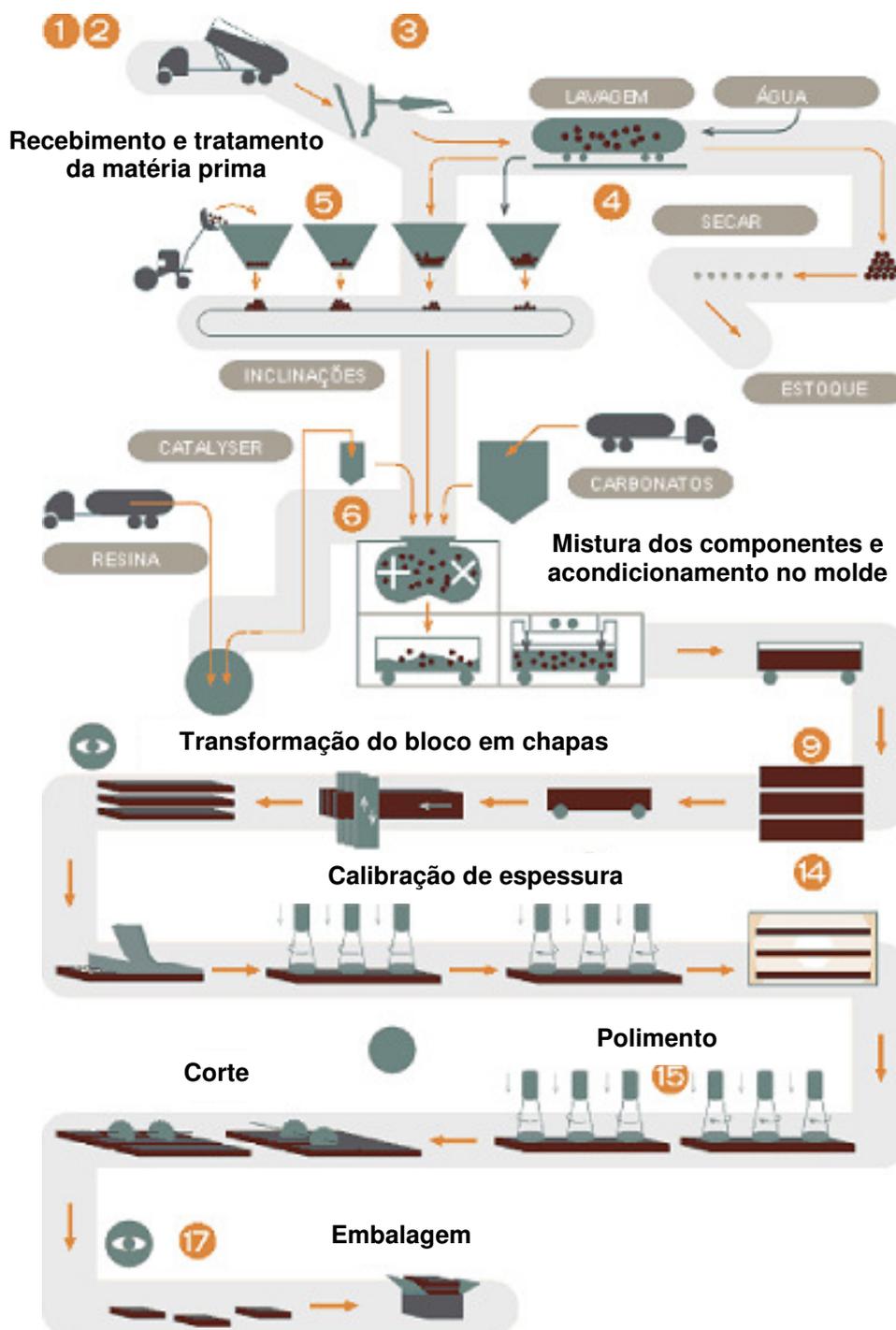


Figura 4.16 Etapas de fabricação da pedra artificial (compósito de pedra), desenvolvida pela Compac Marmol e Quartz company. (Adaptado de COMPAC MARMOL E QUARTZ, 2010).

Obtido através de um processo de vibro compressão a vácuo, a mistura das partículas de mármore juntamente com os agentes aglutinantes, são direcionados a uma forma, transformado-se em blocos homogêneos, e posteriormente submetidos ao processo de cura, onde finalmente são serrados e polidos, obtendo-se chapas de 2 cm de espessura (Mármore composto, 2010).

O processo de vibro compressão à vácuo está ilustrado na figura 4.9.

As chapas de rocha artificial obtidas por vibro compressão a vácuo podem ser submetidas às etapas tradicionais de processamento das rochas como retificação, corte e polimento. Sendo não porosas e de baixa absorção de água, as chapas de rocha artificial são superiores às de rochas naturais, cujos inconvenientes incluem a baixa resistência à flexão, alta absorção de água, e alta porosidade, o que torna estes materiais ideais para recobrimento de paredes e pisos (Lee *et al.*, 2008).

A moldagem de mármore artificiais já na forma de placas poderia reduzir as etapas do processamento convencional, como a eliminação da etapa de serragem de bloco, o favorecimento do polimento, uma vez que o acabamento oferecido pela placa seria superior ao acabamento obtido na serragem e a produção de placas com dimensões padronizadas, que poderiam eliminar etapas de corte das chapas serradas.

Encontram-se patentes americanas e orientais que descrevem métodos alternativos para a confecção de mármore sintético. Estes materiais geralmente prevêm a produção do material em sua forma final, diferente dos blocos que precisam ser transformados em chapas posteriormente.

Estudos têm sido realizados para a utilização de lamas provenientes da indústria de mármore na produção de mármore sintéticos, os resultados tem sido promissores.

Em 2007, Molinari realizou um estudo sobre a reutilização dos resíduos de rochas ornamentais para o desenvolvimento de compósitos poliméricos com matriz termofixa e justificou o notável desempenho das resistências à compressão e flexão obtidos nas pedras artificiais de resina acrílica com mármore branco pela facilidade de granulometrias homogêneas que o mármore branco apresenta na moagem, condição, segundo ele, favorável para a boa compactação e coesão dos minerais envolvidos pela resina.

Por muito tempo, o mármore natural, em função de sua beleza e durabilidade, foi o material de preferência dos construtores. Entretanto, o mármore natural apresenta

uma série de limitações quanto ao seu uso, entre as quais: custo elevado, suscetibilidade à manchas e facilidade de quebra (Fibercenter, 2010).

O mármore artificial possui diversas vantagens como boas resistências ao intemperismo e ao lascamento, além de ser fácil de colar, polir e reparar. Cobertura de muros e paredes, lajotas de pisos, pias e mesas para cozinha, tampos de mesa, acessórios para sanitários, tanques, pedras de túmulo e moldagens ornamentais são aplicações do produto. O mármore sintético tem conotação de produto de baixa qualidade no Brasil, atingindo apenas o público das faixas C, D e E. Nos Estados Unidos e em países da Europa, o cenário é diferente. Além das classes mais baixas, o produto atinge, principalmente, as faixas A e B da população. Isto acontece porque o mármore sintético foi reposicionado como produto nobre, sofisticado nestes locais. A gama de aplicações é até menor já que nestes países o mármore sintético é padronizado. A quantidade de cores, padrões e dimensões é reduzida porque há normas técnicas. Porém, os volumes de produção são enormes, com uma indústria mais forte que a de porcelana e os escritórios de engenharia especificando o material em obras. Na França usa-se o produto como revestimento em aeroportos e redes de fast food, por exemplo. Em hotéis, como o da rede Accor, no projeto já vem especificado o mármore sintético com os tamanhos padronizados, basta encaixar. Ao contrário, o Brasil carece de normas, com o mármore sintético aparecendo como um produto alternativo, apesar de ter um custo x benefício favorável (Resina como ligante, 2010).

Testes realizados em conformidade com normas internacionais demonstram que o revestimento de mármore compacto, ou RMC, nas suas várias formas, possui propriedades físicas semelhantes à do mármore natural (Martins e Pereira, 2004), conforme pode ser observado na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Tabela comparativa das propriedades físicas do mármore natural, mármore artificial, granito e da rocha artificial Caesarstone (Adaptado de Caesarstone e Mármore

Propriedade	Unidade	Mármore (Botticino)	Mármore Artificial *	Granito (Rosa Fiorito)	Granito artificial (caesarstone)
Resistência a flexão	Kg/cm ²	60	100—150	134	515
Resistência ao impacto	cm	29	—	61	135
Absorção de água	%	0,55	0,09—0,40	0,33	0,02
Resistência à compressão	Kg/cm ²	2161	2243	1921	2200

4.3 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

Nossas tecnologias modernas e a fabricação de produtos a elas associados impactam em nossa sociedade de diversas maneiras, algumas positivas, outras adversas. Esses impactos são de natureza econômica e ambiental, e de abrangência internacional, uma vez que os recursos necessários para uma nova tecnologia vêm, com frequência, de países diferentes, a prosperidade econômica resultante do desenvolvimento tecnológico é de âmbito global e os impactos ambientais podem se estender além das fronteiras de um único país (Callister, 2008).

No modelo atual de produção, os resíduos sempre são gerados seja para bens de consumo duráveis ou não-duráveis. Neste processo, a produção quase sempre utiliza matérias-primas não-renováveis de origem natural. Este modelo não apresentava problemas até recentemente, em razão da abundância de recursos naturais e menor quantidade de pessoas incorporadas à sociedade de consumo (Ângulo *et al.*, 2001).

Nas sociedades primitivas os impactos ambientais não eram considerados, uma vez que a produção de resíduos era reduzida e a possibilidade de assimilação ambiental era grande, entretanto, os resíduos sólidos constituem hoje uma das grandes preocupações ambientais do mundo moderno. As sociedades de consumo avançam destruindo os recursos naturais e os bens, os quais em geral têm vida útil limitada e são transformados em resíduos, com quantidades crescentes, gerando impactos diretos na qualidade de vida e saúde humana.

De acordo com a NBR 10004/2004, o termo resíduo sólido, é utilizado para designar os resíduos no estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Estão incluídos ainda nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A indústria é responsável por grande quantidade dos resíduos gerados: sobras de carvão mineral, refugos da indústria metalúrgica, resíduos químicos, fumaça lança-

da pelas chaminés, poeiras, sobras de material, etc... O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões ao meio ambiente, uma vez que, neles estão incluídos produtos químicos, metais pesados e solventes que ameaçam os ciclos naturais e a qualidade da água nos locais onde são despejados. As indústrias tradicionalmente responsáveis pela maior produção de resíduos perigosos são as metalúrgicas, as indústrias de equipamentos eletro-eletrônicos, as fundições, a indústria química e a indústria de couro e borracha (Kraemer, 2005).

Os resíduos ou subprodutos decorrentes da atividade industrial são os que apresentam, a princípio, maior dificuldade de manuseio, pela sua complexidade e potencial toxicidade (Pereira, 2006).

Um resíduo não é, por princípio, algo nocivo. Muitos resíduos podem ser transformados em subprodutos ou em matérias-primas para outras linhas de produção.

A NBR10004/2004 classifica esses resíduos em duas classes, sendo uma destas dividida em duas subclasses:

- Resíduos classe I – perigosos;
- Resíduos classe II – não perigosos;
 - ⇒ Classe II A – não inertes;
 - ⇒ Classe II B – inertes.

A periculosidade é uma característica apresentada pelo resíduo que, em função de suas propriedades, pode apresentar:

- Risco à saúde pública;
- Riscos ao meio ambiente.

A classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhe deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com a listagem de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (NBR 10004, 2004).

Para tratar a questão dos resíduos industriais, o Brasil possui legislação e normas específicas. Pode-se citar a Constituição Brasileira em seu Artigo 225, que dispõe

sobre a proteção ao meio ambiente; a Lei 6.938/81, que estabelece a Política Nacional de Meio Ambiente; a Lei 6.803/80, que dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial em áreas críticas de poluição; as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 257/263 e 258, que dispõem respectivamente sobre pilhas, baterias e pneumáticos e, além disso, a questão é amplamente tratada nos Capítulos 19, 20 e 21 da Agenda 21 (Rio-92) (Kraemer, 2005).

As empresas geradoras dos resíduos são responsáveis pelos mesmos indefinidamente, mesmo que este seja transferido de local, mudado de mãos ou de depositário, ou mudado de forma, mantendo suas características nocivas (Santos, 2007).

Por este motivo o destino final dos resíduos industriais é motivo de crescente preocupação das empresas e órgãos ambientais que, através de rigorosa fiscalização, têm obrigado as empresas a cuidar adequadamente de seus resíduos desde sua classificação, tratamento, coleta e destino final.

4.3.1 Reciclagem de Resíduos Sólidos

Durante muitos anos a preocupação das indústrias foi de apenas produzir, sem preocupar-se com as conseqüências que isso geraria ao meio ambiente. Hoje algumas empresas já estão cientes das limitações dos recursos naturais, procurando aproveitar melhor seus recursos aplicando eficientes processos na redução dos resíduos e dejetos industriais (Santos, 2007).

Embora seja possível e prioritário reduzir a quantidade de resíduo durante a produção e até o pós-consumo, eles sempre são gerados. O fechamento do ciclo produtivo, gerando novos produtos a partir da reciclagem de resíduos, é uma alternativa insubstituível. Assim o desenvolvimento de tecnologias para reciclagem de resíduos ambientalmente eficientes e seguras, que resultem em produtos com desempenho técnico adequado e que sejam economicamente competitivas nos diferentes mercados é um desafio de fundamental importância (Silva, 2006).

Outro fato a ser considerado é que embora a redução na geração de resíduo seja sempre uma ação necessária, ela é limitada, uma vez que existem impurezas na matéria-prima, envolve custos e patamares de desenvolvimento tecnológico (Ângulo, 2001).

A reciclagem é um processo industrial que converte o resíduo descartado (matéria-prima secundária) em produto semelhante ao inicial ou outro. Reciclar é economi-

zar energia, poupar recursos naturais e trazer de volta ao ciclo produtivo o que é jogado fora. A palavra reciclagem foi introduzida ao vocabulário internacional no final da década de 80, quando foi constatado que as fontes de petróleo e outras matérias-primas não renováveis estavam e estão se esgotando (Reciclagem, 2010).

A reciclagem de resíduos industriais não é uma questão simples e focalizada em termos de conhecimento. Pelo contrário, requer conhecimentos multidisciplinares, que se baseiam em técnicas de engenharia, princípios de economia, das ciências sociais, e das técnicas de planejamento urbano e regional (Pereira, 2006)

Uma grande variedade de resíduos vem sendo utilizados em substituição aos materiais convencionais, tanto por motivos econômicos, como ambientais. Plásticos, vidros, fibras naturais, entre outros são exemplos de materiais que já estão sendo utilizados, como agregados ou misturados, na produção de materiais como o concreto, por exemplo, abrindo assim um amplo campo para o desenvolvimento de novos produtos, com características físicas e mecânicas semelhantes ou melhoradas se comparada aos materiais convencionais (Silva, 2006).

A reciclagem traz ainda os seguintes benefícios:

- Contribui para diminuir a poluição do solo, água e ar.
- Melhora a limpeza da cidade e a qualidade de vida da população.
- Prolonga a vida útil de aterros sanitários.
- Melhora a produção de compostos orgânicos.
- Gera empregos para a população não qualificada.
- Gera receita com a comercialização dos recicláveis.
- Estimula a concorrência, uma vez que produtos gerados a partir dos reciclados são comercializados em paralelo àqueles gerados a partir de matérias-primas virgens.
- Contribui para a valorização da limpeza pública e para formar uma consciência ecológica.

Os países mais industrializados são os que mais produzem resíduos sólidos, mas também são os que mais reciclam. Nestes países há um maior engajamento da população nas questões da preservação ambiental (Santos, 2007).

Um parâmetro que geralmente é desprezado na avaliação de produtos reciclados é

o risco à saúde dos usuários do novo material, e dos próprios trabalhadores da indústria recicladora, devido a lixiviação de frações solúveis ou até mesmo pela evaporação de frações voláteis. Os resíduos muitas vezes são constituídos por elementos perigosos como metais pesados e compostos orgânicos voláteis. Estes materiais mesmo quando inertes nos materiais - após a reciclagem - podem apresentar riscos, pois nem sempre os processos de reciclagem garantem a imobilização destes componentes (Ângulo, 2001).

A valorização do produto reciclado, como opção ao tradicional, exige que o produto possua algumas características que demonstrem ao consumidor que ao utilizar este produto estará contribuindo diretamente para uma melhoria na qualidade de vida atual e futura através da redução dos níveis de impactos ambientais. Dessa forma um estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental é de extrema importância antes do lançamento do produto no mercado.

4.3.2 Resíduo da indústria de rochas ornamentais

As rochas chamadas “ornamentais” são aquelas submetidas ao polimento e utilizadas com fins decorativos na superfície de objetos, diferentes daquelas utilizadas como materiais de construção em geral, cuja importância principal é a firmeza física. Neste sentido, o alto brilho da superfície polida é um fator de extrema importância. Podem ser incluídas nesta classe as rochas não polidas para usos decorativos, consideradas “rochas semi-ornamentais” (Vargas, 2001).

O Brasil faz parte do grupo dos grandes produtores e exportadores mundiais do setor de rochas ornamentais. Os estados do Espírito Santo e Minas Gerais são os dois principais produtores e exportadores brasileiros de rochas ornamentais seguidos por Bahia e Ceará. O Espírito Santo contribuiu com 43% da produção nacional de rochas ornamentais, que foi de 6,9 milhões de toneladas no ano de 2005 (Reis e Tristão, 2007).

O beneficiamento dessas rochas envolve várias etapas. A primeira delas é responsável pela extração dos blocos a céu aberto nas grandes jazidas. Na segunda se processa então o desdobramento dos blocos ou o também chamado beneficiamento primário, com a utilização de equipamentos denominados teares. A próxima etapa é a transformação das placas em produto polido através do uso de equipamen-

tos chamados politrizes. Finalmente as placas polidas são então cortadas e transformadas em produtos acabados como pisos, soleiras, pias, bancadas, etc...

O resíduo gerado pela indústria das rochas ornamentais pode ser subdividido em material grosso e material fino. O resíduo grosso é constituído de fragmentos maiores que areia fina, incluindo placas defeituosas ou quebradas, pedaços de rochas e/ou minerais e aparas de blocos. O resíduo fino é composto pela lama gerada pelo corte dos blocos, polimento das placas e acabamento das peças (Souza *et al.*, 2009).

As atividades de extração de blocos, mesmo quando a recuperação é relativamente elevada, geram grande quantidade de rejeitos. A redução do impacto ambiental causado por esses materiais é uma questão importante nas pedreiras, embora os efeitos sejam sobre tudo visuais e bastante localizados (Nogueira *et al.*, 2006).

Os resíduos gerados na extração de blocos de rochas ornamentais podem ser observados na figura 4.17.



Figura 4.17 – Vista geral de área de lavra de rochas ornamentais e a grande quantidade de material “não aproveitável” (Pedras, 2010)

Após extraídas, as rochas são transportadas para as serrarias para o desdobramento ou serragem, processo de transformação dos blocos em placas semi-acabadas, de espessuras que variam de 1 a 3cm, utilizando máquinas denominadas de teares. As mais comuns utilizam lamas abrasivas, que tem como principais objetivos: lubrificar e resfriar as lâminas, evitar a oxidação das lâminas e das chapas, servir de veículo ao abrasivo (granalha) e limpar os canais entre as chapas. Composta por água, granelha, cal e rocha moída a lama abrasiva é distribuída por chuveiros sobre o bloco através de bombeamento (Souza *et al.*).

A figura 4.18 ilustra o desdobramento dos blocos através dos teares.

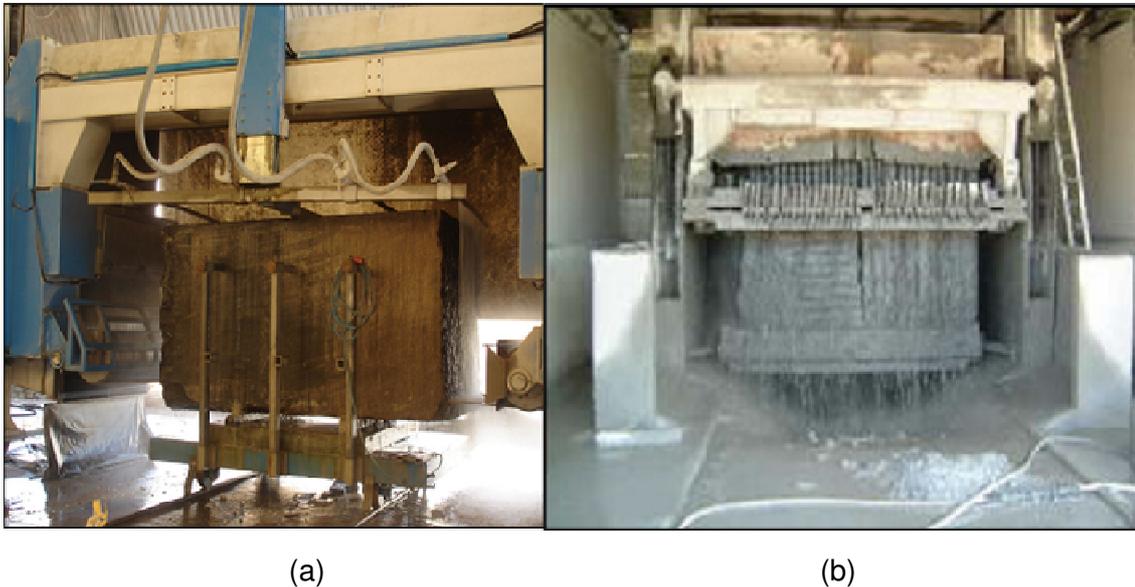


Figura 4.18 - Serragem de blocos de rochas ornamentais. (a) Tear de fio diamantado, a água espalhada sobre o bloco tem função de refrigeração dos fios e limpeza dos canais de corte. (b) Tear convencional, utiliza lâminas lisas e o fluido de corte possui, entre outras, função abrasiva (Reis e Tristão, 2007)

Cerca de 20 a 25% do bloco é transformado em pó no sistema de desdobramento em chapas através dos teares. O resíduo é constituído por pó de rocha acrescido de água no caso dos teares que usam fios diamantados, e no caso dos teares que utilizam lâminas metálicas, acrescenta-se também cal, granalha e fragmentos metálicos provenientes do desgaste das lâminas, formando assim a lama (polpa abrasiva) (Reis e Tristão, 2007).

O resíduo da serragem ou polpa, como é normalmente denominado, apresenta uma granulometria fina, com 71,65% de materiais com dimensões inferior 0,075mm. A variação do tipo de rocha granítica que será cortada não proporciona significativas alterações na composição do resíduo final (Souza *et al.*)

A figura 4.19 ilustra a lama abrasiva sendo despejada no meio ambiente.

O volume total do pó gerado no processo de serragem é bastante significativo, gerando problemas de transporte, estocagem, econômicos, de manutenção dos depósitos, ambientais e problemas para a população e operários, possibilitando o surgimento de uma doença denominada de silicose. A silicose é uma doença potencial-

mente fatal porque causa uma fibrose intersticial no pulmão pela poeira aspirada do pó da sílica, no ambiente de trabalho (Gonçalves, 2000).



Figura 4.19 - Tubo de descarga do resíduo de corte de rocha ornamental (Pontes e Vidal, 2005)

Depois da serragem ocorre o descarregamento do tear, tendo como produto a chapa bruta serrada. Estas são encaminhadas ao processo de acabamento, onde a chapa é colocada numa politriz dando um nível de acabamento desejado. Neste processo também é gerado um resíduo, em quantidade bem menor, chamado resíduo do processo de acabamento (Pontes e Vidal, 2005).

A figura 4.20 mostra uma politriz automática utilizado no beneficiamento de rochas.



Figura 4.20 - Politriz automática para polimento de rochas ornamentais. (Nova Aurora, 2010)

A figura 4.21 ilustra todo o processo que envolve o beneficiamento de rochas ornamentais e os resíduos gerados.

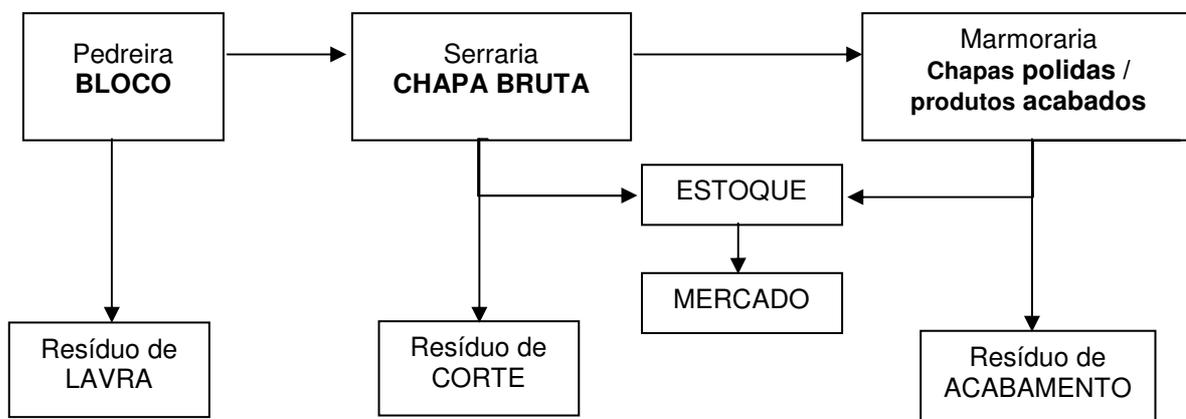


Figura 4.21 – Etapas do beneficiamento de rochas ornamentais (Adaptado de Gonçalves, 2000)

Após o polimento as chapas são cortadas com discos abrasivos diamantados para obtenção das formas finais ou semi-finais dos produtos desejados como ladrilhos, pias, bancadas, tampos de mesas. Esta etapa final do beneficiamento da rocha ocorre numa parte da indústria, ou em muitos casos, em indústrias específicas, chamadas marmorarias. Esta etapa do processo gera tanto resíduos finos, provenientes das operações de corte e polimento de bordas, quanto resíduos grossos, referentes aos cantos, ou regiões menos nobres, das chapas que não serão aproveitados.

Estudos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) indicam que o resíduo fino sólido vem sendo utilizado na formulação de tijolos para fins estruturais, de bloquetes para calçamento de ruas e calçadas e na produção de argamassas.

Um grande desafio na atualidade é o aproveitamento de forma racional de resíduos provenientes das operações de lavra e beneficiamento de rochas ornamentais. Ao transformar matérias-primas, de modo a torná-las úteis para a sociedade, o homem produz quantidades apreciáveis de resíduos que no momento, em que são produzidos, são inúteis e que, ao longo do tempo, acabam por comprometer o meio ambiente (Pontes e Vidal, 2005).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados no estudo foram os resíduos do beneficiamento de mármore branco diversos, uma resina poliéster insaturado, um solvente e um material comercial ensaiado em paralelo com o material produzido.

5.1.1. Resíduo de mármore

Nesta pesquisa trabalhou-se com aparas de chapas e o material foi coletado em uma empresa sediada em Girona, distrito da cidade de Cachoeiro de Itapemirim – ES, Brasil.

Nesta empresa, fornecedora de produtos brutos e acabados em mármore, várias pilhas com aparas de chapas estão dispostas no pátio.

O resíduo foi coletado em diversos pontos de duas pilhas de resíduos onde encontravam-se rejeitos de mármore branco, material rico em carbonatos de cálcio e magnésio.

Após a coleta o resíduo foi britado primariamente, de forma manual, utilizando uma marreta de massa aproximada de 1kg e posteriormente submetido a um britador de mandíbulas para redução da granulometria de forma que as partículas passassem na peneira 4,8mm.

A carga de resíduo utilizada na confecção das placas foi classificada entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh.

O resíduo pré britado e o resíduo pronto para utilização podem ser observados na figura 5.1.



(a)



(b)

Figura 5.1 – Fragmentos de mármore. (a) britados primariamente. (b) britado e classificado entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh.

5.1.2 Resina poliéster

Utilizou-se a resina Polydyne 5061 da Cray Valley. Esta resina trata-se de um poliéster insaturado ortoftálico, cristal, pré-acelerado, rígido, de baixa reatividade e média viscosidade. Algumas propriedades físicas e químicas da resina utilizada, informadas pelo fabricante, podem ser vistas na tabela 5.1

Tabela 5.1 - Propriedades químicas e físicas da resina empregada

Viscosidade Brookfield (25°C)	(cP)	1400 – 1800
Gel time (25°C)*	Minutos	10 – 13
Pico exotérmico	°C	135 – 160
Teor de sólidos	%	69 – 71
Densidade (25°C)	g/cm ³	1,13 – 1,15

* Sistema catalítico: 100g de resina e 1% de MEK-P

5.1.3 Solvente

Utilizou-se um solvente comercial com a finalidade de reduzir a viscosidade da resina e, assim, facilitar sua penetração entre as partículas.

A composição média do solvente pode ser observada na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Composição média do solvente comercial empregado

Designação química	Faixa de concentração(%)
Xilenos	30—50
Tolueno	40—60
4 hidróxi—4 metil—2 pentanona	01—05
Butil éter de monoetilenoglicol	05—10
Acetato—3 metil—1 butil	03—05
Acetato—2 metil—1 butil	01—03

5.1.4 Material comercial

O material comercial analisado em paralelo com o material produzido para comparação de propriedades foi solicitado, como amostra, junto a um representante local de um fabricante europeu de rochas artificiais. O material solicitado foi de uma linha de produtos com cargas à base de carbonatos.

Foram obtidos dois pedaços de chapas com medidas irregulares provenientes de bordas de chapas que se destacavam da peça durante o manuseio.

A figura 5.2 traz uma imagem em detalhe do material comercial obtido.

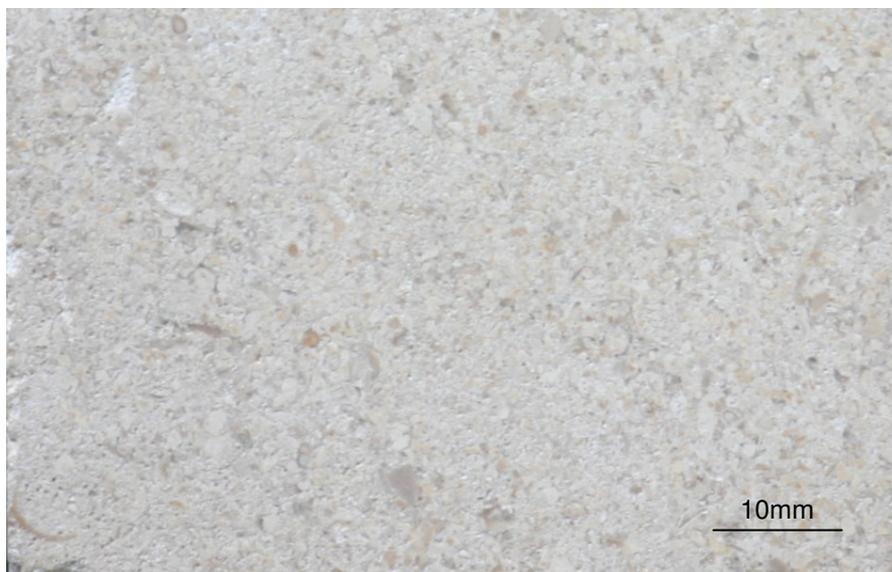


Figura 5.2 – Material comercial utilizado em comparação com o material produzido.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Foram analisadas para o resíduo de mármore sua composição química e mineralógica através de técnicas de fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

A caracterização granulométrica e morfológica foi realizada para o resíduo de mármore já britados e peneirados entre 2 mm e 0,063mm.

Propriedades físicas e mecânicas foram determinadas para o resíduo de mármore. Foram avaliadas as propriedades: densidade, absorção de água, porosidade aparente, resistência à compressão, resistência à flexão e desgaste abrasivo.

Para a resina foram avaliadas as seguintes propriedades físicas e mecânicas: resistência à compressão e resistência à flexão.

Para os resultados obtidos nos testes de densidade, absorção de água, porosidade aparente, resistência à compressão e resistência à flexão, foi calculado intervalo de confiança a 95%, utilizando o software Minitab.

5.2.1 Caracterização química e mineralógica

A composição mineralógica qualitativa do resíduo de mármore foi obtida por meio de difração de raios-x (DRX) em amostras na forma de pó, utilizando difratômetro

SHIMADZU, modelo XRD-7000, operando com radiação Cobre Ka, e 2θ variando de 3 a 90°.

A composição química do resíduo de mármore foi determinada por fluorescência de raios-X em espectrômetro Philips, modelo PX2400, na qual os elementos são apresentados na forma de óxido.

5.2.2 Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi obtida pelo método de peneiramento fino, de acordo com a norma técnica ABNT NBR 7181 (ABNT, 1984a).

O procedimento consiste em peneiramento constituído por peneiras de malha 20, 40, 100 e 200 mesh.

Como o material a ser utilizado na produção das placas foi classificado previamente entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh, os procedimentos de peneiramento grosso e sedimentação não foram adotados.

5.2.3 Caracterização morfológica

A morfologia das partículas do resíduo foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As observações de MEV foram realizadas em aparelho Super Scan SSX-550 da SHIMADZU, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, do LAMAV/UENF.

5.2.4 Propriedades físico-mecânicas das matérias primas

Para determinação das propriedades do resíduo de mármore foram utilizados corpos de prova cortados das aparas de chapas coletadas.

Para determinação das propriedades da resina foram produzidas placas com a resina misturada ao solvente. Posteriormente as placas foram cortadas para obtenção dos corpos de prova.

5.2.4.1 Densidade, absorção de água e porosidade aparente

A determinação da densidade, da absorção de água e da porosidade aparente foram feitas a partir da norma técnica ASTM C373/72.

Foram preparados cinco corpos de prova tendo cada uma massa entre 50 e 100g.

No procedimento descrito na norma deve-se primeiramente determinar a massa dos corpos de prova após secagem em estufa e resfriamento. Posteriormente os corpos de prova são imersos em água fervente por 5 horas e deixados na água por mais 24 horas. Os corpos de prova saturados de umidade são pesados suspensos dentro da água e posteriormente fora da água.

A razão entre o peso seco e o volume exterior corresponde ao valor da densidade. O volume exterior é determinado pela diferença entre a massa saturada e a massa suspensa.

A partir da referida norma obteve-se a seguinte equação para determinação da densidade:

$$B = D / V$$

Onde: B = densidade

D = massa seca

V = volume exterior (massa saturada - massa saturada suspensa)

A absorção de água é expressa em percentagem e trata-se da razão entre a massa se água absorvida e a massa seca dos corpos de prova. A equação, citada na norma, para cálculo da absorção é a seguinte:

$$A = ((M - D) / D) * 100$$

Onde: A = absorção de água percentual

M = massa saturada

D = massa seca

A porosidade aparente é expressa em percentagem e é calculada a partir da razão entre o volume de poros abertos, determinado pela diferença entre a massa saturada (M) e a massa seca (D), e o volume exterior. A equação utilizada para cálculo da porosidade aparente é a seguinte:

$$P = ((M - D) / V) * 100$$

Onde: P = porosidade aparente

M = massa saturada

D = massa seca

V = volume exterior (massa saturada - massa saturada suspensa)

Os valores obtidos correspondem a média aritmética dos resultados obtidos para os cinco corpos de prova ensaiados, expressos com uma casa decimal.

5.2.4.2 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000.

Para a realização deste ensaio foram preparados corpos de prova de base quadrada com lado medindo 10mm e altura de 30mm. O lado da base de 10mm foi escolhida em função da espessura das placas produzidas, produzindo desta forma corpos de prova com as mesmas dimensões para todos os materiais avaliados.

Os corpos de prova foram medidos com precisão de 0,1mm, utilizando um paquímetro com precisão de 0,05mm.

Após medição os corpos de prova foram colocados, individualmente, sobre o prato inferior da máquina, sendo ajustado então o prato superior.

As velocidades adotadas nos ensaios foram de 0,5mm/min para o mármore e de 2mm/min para a resina, sendo mantidas constantes até a ruptura do corpo de prova.

Foram ensaiados três corpos de prova de mármore e cinco corpos de prova para a resina.

A tensão de ruptura em compressão foi calculada como a razão entre a força de compressão em Newtons (N) e a área da base do corpo de prova dada em mm², sendo expresso em MPa, conforme equação a seguir:

$$\sigma_c = F / A$$

Onde: σ_c = tensão de ruptura em compressão (MPa)

F = força (N)

A = área da base (mm²)

5.2.4.3 Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000.

Os corpos de prova foram cortados das placas originais nas dimensões 70x20x10mm. A espessura de 10mm foi escolhida em função da espessura das placas produzidas, produzindo desta forma corpos de prova com as mesmas dimensões para todos os materiais avaliados.

Os corpos de prova foram medidos com precisão de 0,1mm, utilizando um paquímetro com precisão de 0,05mm.

Após medição os corpos de prova foram colocados sobre os cilindros de apoio e o cilindro superior posicionado no meio do comprimento do corpo de prova.

A velocidade adotada no ensaio foi de 1mm/min, sendo mantida constante até a ruptura do corpo de prova.

Foram ensaiados dois corpos de prova para o mármore, pois o terceiro rompeu-se antes mesmo do ensaio, e três corpos de prova para a resina.

A tensão de ruptura em flexão foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\sigma_F = (3F \times L)/(2b \times e_{\min.}^2)$$

Onde: σ_F = tensão de ruptura em flexão (MPa)
F = força (N)
L = distância entre as barras de apoio (mm)
b = largura do corpo de prova ao longo da ruptura após ensaiado (mm)
 $e_{\min.}$ = espessura mínima do corpo de prova (mm)

5.2.4.4 Desgaste abrasivo

Os ensaios de abrasão foram realizados em equipamento de ensaio abrasivo tipo AMSLER do fabricante CONTENCO, utilizado na análise de desgaste abrasivo para rochas ornamentais.

Dois corpos de prova de mármore medindo 70 x 70 x 40mm foram dispostos nas duas sapatas da máquina com a face de utilização voltada para baixo.

O equipamento, quando em funcionamento, faz girar uma pista circular, feita em aço, sob os corpos de prova. Sobre esta pista é lançada areia normalizada de grão 80.

Os corpos de prova têm suas espessuras medidas antes do ensaio, após 500 metros, e após 1000 metros de pista percorrida. Na parada para medição em 500 metros os corpos de prova são trocados de sapata.

O resultado é expresso em percentagem de desgaste, segundo a equação abaixo:

$$D = ((E_i - E_f) / E_i) * 100$$

Onde: D = desgaste
E_i = espessura inicial (mm)
E_f = espessura final (mm)

Dois valores são apresentados como resposta, o desgaste a 500m e o desgaste a 1000m.

5.3 PRODUÇÃO DAS PLACAS DE MÁRMORE ARTIFICIAL

Os fragmentos de mármore já britados e classificados entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh foram pesados (470g) e aquecidos a 80°C por 30 minutos, para retirada da umidade.

Os fragmentos, ainda quentes, foram colocados na caixa do molde, medindo 150mm x 150mm, e nivelados com uma espátula, atingindo uma altura de 12mm.

O molde foi posicionado em uma prensa de capacidade de 15 toneladas, sobre uma placa de aquecimento para manutenção da temperatura em torno de 60°C durante o processamento. A placa de aquecimento estava posicionada sobre um sistema vibratório.

O molde foi então fechado e submetido à vácuo por 5 minutos. Após este tempo, o vácuo foi fechado e a resina injetada com o auxílio de um êmbolo de avanço manual a parafuso.

O aquecimento do material e submissão ao vácuo objetivam a eliminação da umidade e retirada do ar das cavidades da carga, favorecendo o mecanismo de interface por adsorção e molhamento. Além disso o vácuo e a temperatura favorecem o preenchimento do molde através do surgimento de um gradiente de pressão e da redução da viscosidade da resina. O aquecimento favorece ainda a reação de cura da resina.

O peso calculado para a resina, 105g, corresponde a 15% do peso total esperado para a placa, com um acréscimo de 20g para enchimento dos canais do molde.

Antes da injeção da resina foram misturados a ela 10% em peso de solvente e 2% em peso de catalisador MEKP. A adição do solvente teve como objetivo a redução da viscosidade da resina e conseqüente favorecimento do preenchimento do molde.

Após injeção da resina o vácuo é novamente aberto, o sistema de vibração ligado, e o molde sujeito a uma força de compressão de cerca de 12,5 toneladas, ou seja, as placas foram submetidas a uma tensão de compressão de cerca de 5MPa.

O sistema vibratório era desligado após 10 minutos, enquanto que o vácuo e a pressão de compactação eram removidos após 30 minutos. O molde era então aberto e a placa retirada e disposta sobre uma superfície plana para prosseguimento da cura.

As placas foram submetidas a um tratamento térmico a 90°C, por um período de 4 horas, em estufa, com o objetivo de promover a saída de solventes e favorecer a conversão do poliéster insaturado residual.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE MÁRMORE ARTIFICIAL

Foram analisadas para as placas de rocha artificial propriedades físicas e mecânicas. Foram avaliadas as propriedades: densidade, absorção de água, porosidade aparente, resistência à compressão, resistência à flexão, desgaste abrasivo e , ainda, rugosidade superficial.

Buscou-se ainda verificar a adesão das partículas a matriz através da observação da região de fratura em MEV.

Os ensaios citados foram realizados também para um material comercial, informado pelo fornecedor como sendo um mármore artificial importado, com fins de comparação das propriedades.

Observações da superfície lixada foram realizadas, por microscopia ótica, para comparação do aspecto apresentado pelo material estudado e pelo material comercial.

Para os resultados obtidos nos testes de densidade, absorção de água, porosidade aparente, resistência à compressão e resistência à flexão, foi calculado intervalo de confiança a 95%. Foram realizados testes-t para comparação das médias obtidas para o material produzido e para o material comercial avaliado, a um nível de 5%. Os resultados obtidos para a resistência à compressão e para a resistência à flexão do material produzido foram ainda submetidos a teste de normalidade de Anderson-Darling, para avaliar se os resultados obtidos ajustavam-se à uma distribuição normal. Toda análise estatística foi feita utilizando o software Minitab.

5.4.1. Propriedades físico-mecânicas das placas de mármore artificial

Para determinação das propriedades das placas de rocha artificial foram utilizados corpos de prova cortados das placas produzidas. Para o material comercial, os corpos de prova foram obtidos de fragmentos de chapas obtidos junto ao fornecedor.

5.4.1.1. Densidade, absorção de água e porosidade aparente

A determinação da densidade, da absorção de água e da porosidade aparente foram feitas a partir da norma técnica ASTM C373/72.

O procedimento foi o mesmo utilizado para os fragmentos de mármore, conforme descrito no item 5.2.4.1.

5.4.1.2. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000.

O procedimento foi o mesmo utilizado para os fragmentos de mármore, conforme descrito no item 5.2.4.2.

Foram ensaiados 16 corpos de prova para a rocha artificial testada e 3 corpos de prova para o material comercial.

5.4.1.3. Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000.

O procedimento foi o mesmo utilizado para os fragmentos de mármore, conforme descrito no item 5.2.4.3.

Foram ensaiados 14 corpos de prova para a rocha artificial testada e 3 corpos de prova para o material comercial.

5.4.1.4. Desgaste abrasivo

Os ensaios de abrasão foram realizados em equipamento de ensaio abrasivo tipo AMSLER do fabricante CONTENCO, utilizado na análise de desgaste abrasivo para rochas ornamentais.

O procedimento foi o mesmo utilizado para os fragmentos de mármore, conforme descrito no item 5.2.4.4.

Foram ensaiados 2 corpos de prova para a rocha artificial testada e 2 corpos de prova para o material comercial.

5.4.1.5. Rugosidade superficial

A rugosidade superficial média, R_a , foi avaliada com rugosímetro portátil digital da marca Mitutoyo modelo SurfTest-211.

Foram feitas 5 medições em cada placa produzida, antes e depois do tratamento térmico descrito no item 5.3.

O resultado é a média das leituras obtidas em cada estado, ou seja, antes e depois do tratamento térmico.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS PRIMAS

6.1.1. Características do resíduo de mármore

A figura 6.1 mostra o difratograma de raios-X do resíduo de mármore utilizado. Com relação às fases cristalinas, o resíduo é constituído predominantemente de dolomita ($(Ca, Mg) CO_3$) e diopsídio ($CaMgSi_2O_6$). A composição química, apresentada na tabela 6.1, aliada ao difratograma, indicam que outras fases cristalinas podem estar presentes em menor quantidade.

Minerais metamórficos como actinolita ($(Ca,Na)_2(Mg,Fe)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$), tremolita ($Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$), e lazulita ($(Mg,Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$), constituídos por elementos encontrados em pequenas quantidades pela análise química, apresentaram picos de difração de baixa intensidade.

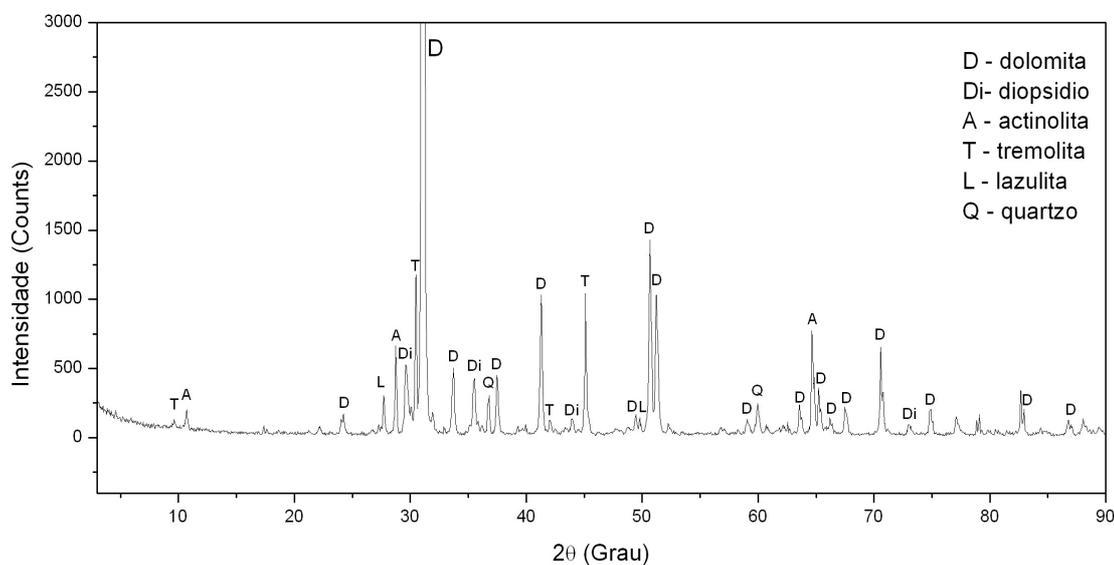


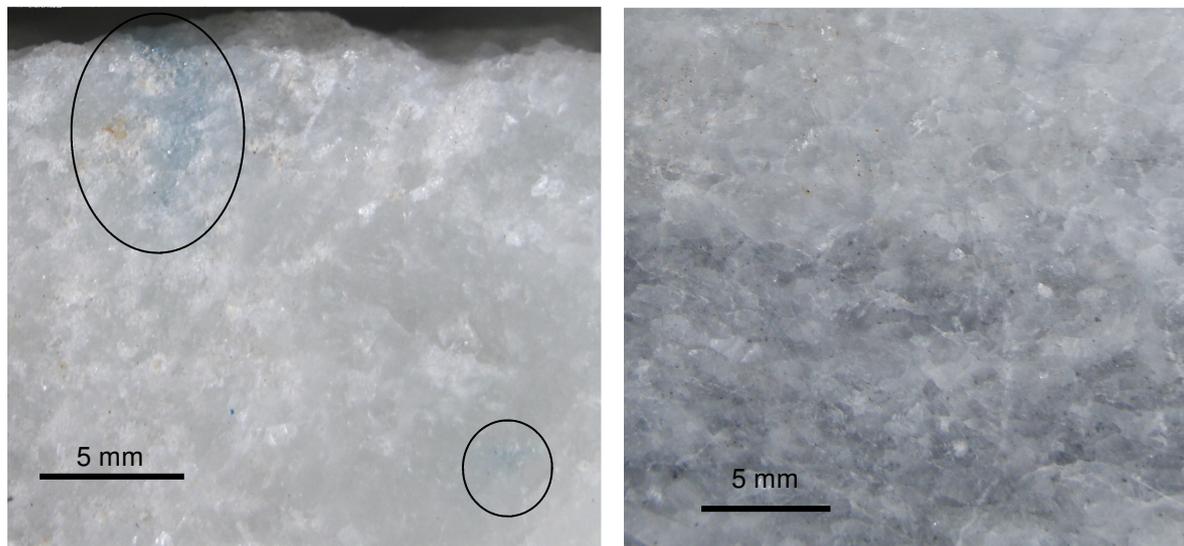
Figura 6.1 – Difratograma de raios-X do resíduo de mármore.

A tabela 6.1 mostra a composição química do resíduo de mármore utilizado. O resíduo apresenta uma composição típica de um mármore dolomítico. Observa-se uma elevada perda ao fogo, associada, sobretudo, à decomposição do carbonato de magnésio.

Os fragmentos de resíduo utilizados apresentaram coloração predominante branca, com pontos cinzas e azuis, reforçando a presença dos minerais minoritários encontrados. A figura 6.2 mostra os pontos de coloração diferenciada apresentados pelo resíduo.

Tabela 6.1 - Composição química do resíduo de mármore utilizado

Composto	Concentração(%)
Perda ao fogo	39,200
MgO	24,319
CaO	26,374
SiO ₂	9,684
P ₂ O ₅	0,242
Al ₂ O ₃	0,098
Fe ₂ O ₃	0,083



(a)

(b)

Figura 6.2 - Minerais minoritários presentes no resíduo de mármore. (a) mineral de coloração azul nas áreas marcadas pelas elipses. (b) mineral de cor cinza distribuído na matriz de mármore branco.

A figura 6.3 apresenta a curva de distribuição de tamanho de partícula do resíduo após britagem e pré classificação entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh.

A Reichhold, em seu boletim técnico ver. 10.08 indica a utilização de materiais com granulometria menor que a apresentada na figura 6.3 para a produção de mármore sintético, tabela 6.2, entretanto, seu procedimento de moldagem é diferente do utilizado neste trabalho.

Um fator decisivo na escolha de cargas com maiores granulometrias está na dificuldade de preenchimento apresentada pela resina durante a injeção, em sistemas com partículas pequenas, desta forma, partículas na forma de pó, que apresentavam granulometria inferior a 230 mesh foram retiradas por peneiramento a seco.

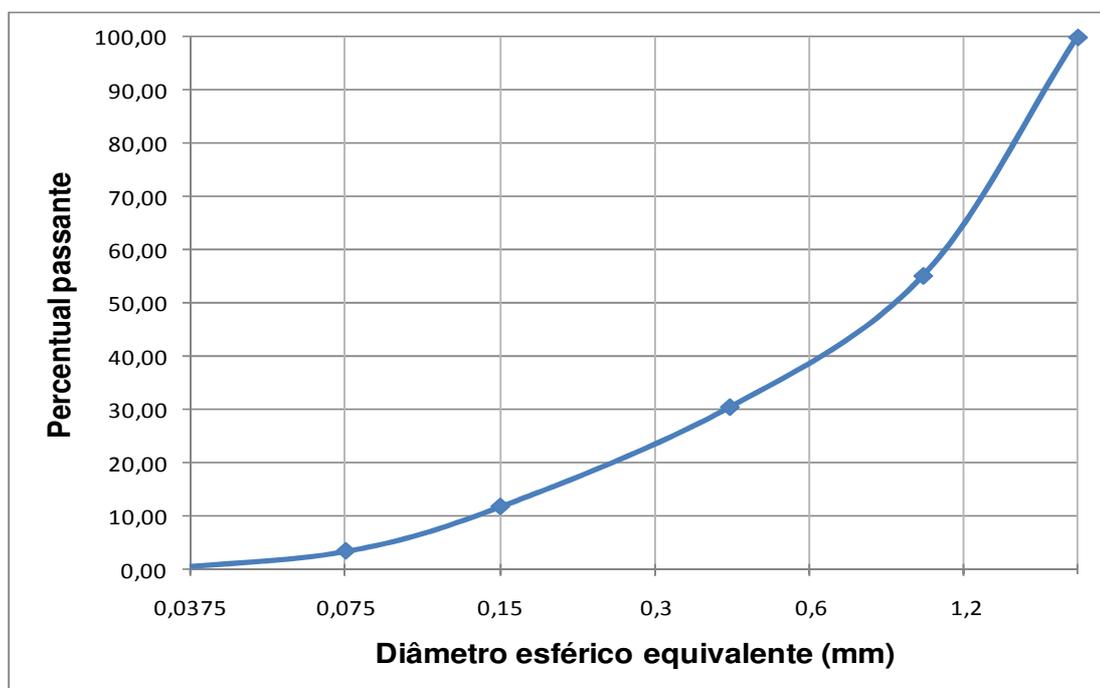


Figura 6.3 – Curva de distribuição do tamanho de partícula do resíduo de mármore branco utilizado na pesquisa.

Tabela 6.2 - Composição do mármore artificial de acordo com o boletim técnico Reichhold ver. 10.08

Material	Concentração(%)
Resina	25,00
Carbonato de cálcio #325	26,00
Dolomita #100—80	30,00
Calcário #40—20	19,00

Partículas maiores que 20 mesh foram incluídas na composição no intuito de prover ao material um aspecto de grãos grosseiros, semelhante ao mármore natural.

A figura 6.4 mostra uma micrografia eletrônica das partículas do resíduo utilizado com a mesma granulometria utilizada na moldagem das placas. É possível observar partículas individualizadas em diversos tamanhos. Através das micrografias podemos observar, em alguns cristais, faces lisas, correspondentes aos planos de clivagem dos cristais de dolomita que, de acordo com a literatura apresentam clivagem perfeita, com ângulo de $73^{\circ} 45'$ (Machado *et. all*, 2011).

A superfícies lisas das partículas não apresentam um aspecto muito favorável à adesão mecânica da resina às partículas. Este mecanismo de adesão é resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga (Rabello, 2007).



Figura 6.4 – Micrografia eletrônica das partículas de resíduo utilizadas na produção das placas, após britagem e pré classificação entre as peneiras de malha 10 e 230 mesh.

A tabela 6.3 traz os valores obtidos nos ensaios para os índices físicos.

A densidade do material determinada pelo método descrito na norma ASTM C373-72 apresentou um valor médio de $2,92 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Foi encontrado

na literatura valores um pouco inferiores para a dolomita, $2,85 \text{ g/cm}^3$, (Rothon, 1995), e na faixa de $2,6$ a $2,7 \text{ g/cm}^3$ para o mármore (Patton, 1978), também inferior ao valor encontrado. A norma ASTM C503-89 informa uma densidade maior ou igual a $2,59 \text{ g/cm}^3$ para o mármore calcítico, e maior ou igual a $2,80 \text{ g/cm}^3$ para o mármore dolomítico, não estabelecendo limite superior (CMC, 2010), estando portanto o valor encontrado, dentro do especificado pela ASTM.

A absorção de água encontrada para o resíduo de mármore pelo método descrito na norma ASTM C373-72 apresentou um valor médio de $0,30 \pm 0,03\%$. Frazão *et. all apud* Grillo(2010) encontrou valores de absorção de água entre $0,01$ e $1,88\%$ para mármore, com uma média de $1,01\%$. A ASTM C503-89 informa que a absorção de água para os mármore deve ser menor ou igual a $0,75\%$, estando portanto o valor encontrado dentro do especificado (Grillo, 2010).

Tabela 6.3 - Valores dos índices físicos para a amostra de resíduo de mármore

Corpo de prova	Densidade (g/cm^3)	Absorção de água (%)	Porosidade Aparente (%)
CP 1	2,90	0,31	0,90
CP 2	2,93	0,31	0,90
CP 3	2,91	0,27	0,80
CP 4	2,90	0,26	0,76
CP 5	2,94	0,33	0,96
Média	2,92	0,30	0,86

A porosidade aparente encontrada para o resíduo de mármore pelo método descrito na norma ASTM C373-72 apresentou um valor médio de $0,86 \pm 0,10\%$. O valor encontrado está de acordo com o citado na literatura que está na faixa de $0,5$ a 2% para o mármore (Patton, 1978). Além disso, Frazão *et. all apud* Grillo(2010) encontrou valores de porosidade entre $0,02$ e $2,62\%$ para mármore, com uma média de $0,51\%$, compatíveis com os encontrados.

A média obtida para o ensaio de resistência à compressão uniaxial foi de $51,80 \text{ MPa}$. A norma ASTM C503/05 especifica um valor mínimo de 52 MPa , superior ao encontrado. Correia *et. all* (2007), encontraram um valor médio de $115,67 \text{ MPa}$, bem superior ao encontrado. Vale ressaltar que os corpos de prova utilizados

para determinação da resistência à compressão de rochas citado pela ASTM C5-03/05, seguem as recomendações da norma ASTM C170/09, que recomenda o uso de corpos de prova cúbicos, com lado de aproximadamente duas polegadas, maiores e com uma relação base x altura diferente da dos corpos de prova utilizados.

Para o ensaio de resistência à flexão foi encontrado um valor médio de 16,58 MPa. Sossai (2006), apresenta em seu trabalho o valor de 16,9 MPa para a resistência a flexão do mármore, valor similar ao encontrado. A norma ASTM C503/05 especifica um valor mínimo de 7MPa, estando portanto, o valor encontrado dentro do especificado.

Os valores encontrados nos ensaios de compressão e flexão podem ser observados na tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Valores obtidos nos ensaios de resistência a compressão uniaxial e à flexão em três pontos para a amostra de resíduo de mármore

Corpo de prova	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
CP 1	39,95	15,13
CP 2	70,74	18,02
CP 3	44,71	—
Média	51,80	16,58

Os valores de desgaste abrasivo (Amsler) da amostra de mármore apresentaram uma média de 2,56mm para 500m de percurso e 5,74mm para 1000 m de percurso. Correia *et. all* (2007), encontraram valores de 1,86mm e 3,63mm para os percursos de 500 e 1000m respectivamente, para uma amostra de mármore branco ensaiada no mesmo equipamento, entretanto, utilizando uma granulometria diferente de areia abrasiva. Segundo Frasão e Farjallat *apud* Correia *et. all* (2007), valores ideais de desgaste devem ser menores ou iguais a 1,0 mm, sendo, portanto, o mármore desaconselhável para uso em ambientes de alto tráfego em função de seus altos valores de desgaste apresentados.

6.1.2. Características da resina poliéster com solvente

A média obtida para o ensaio de resistência à compressão uniaxial foi de $33,37 \pm 11,15$ MPa. Ensaio deste tipo não são muito comuns de serem realizados, sendo

preferido o de tração uniaxial, entretanto, como o resíduo de mármore e as placas produzidas foram ensaiadas por este procedimento procurou-se repeti-lo para a resina. Gorninski (2002), encontrou o valor médio de 91,44 MPa para a resistência à compressão de um poliéster ortoftálico.

Para o ensaio de resistência à flexão foi encontrado um valor médio de 4,34 MPa. Gorninski (2002), encontrou um valor médio de 17,23 MPa para um poliéster ortoftálico, enquanto Santos (2007) encontrou um valor de médio de 90,8 MPa e Sanchez (1996) um valor médio de 107,4 MPa para uma resina ortoftálica cristal.

Em todos os casos utilizados na comparação foi utilizado o iniciador MEKP em teor de 1% p/p, diferente do teor utilizado nesta pesquisa que foi de 2% p/p. Além disso as resinas utilizadas não sofreram adição de solventes.

Uma diferença tão acentuada entre valores obtidos para a resina com solvente para aqueles obtidos por outros pesquisadores sem o uso de solvente, indicam que o solvente possa ter agido de forma negativa nas propriedades mecânicas da resina.

Os valores encontrados nos ensaios de compressão e flexão podem ser observados na tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Valores obtidos nos ensaios de resistência a compressão uniaxial e à flexão em três pontos para a amostra de resina com solvente (2% MEKP).

Corpo de prova	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
CP 1	41,31	2,94
CP 2	36,85	4,90
CP 3	29,55	5,18
CP 4	25,78	—————
Média	33,37	4,34

6.2. CARACTERÍSTICAS DAS PLACAS DE MÁRMORE ARTIFICIAL

As placas de mármore artificial produzidas (MAP) apresentaram coloração branca antes do tratamento térmico e amarelada após o tratamento, como podemos observar na figura 6.5.

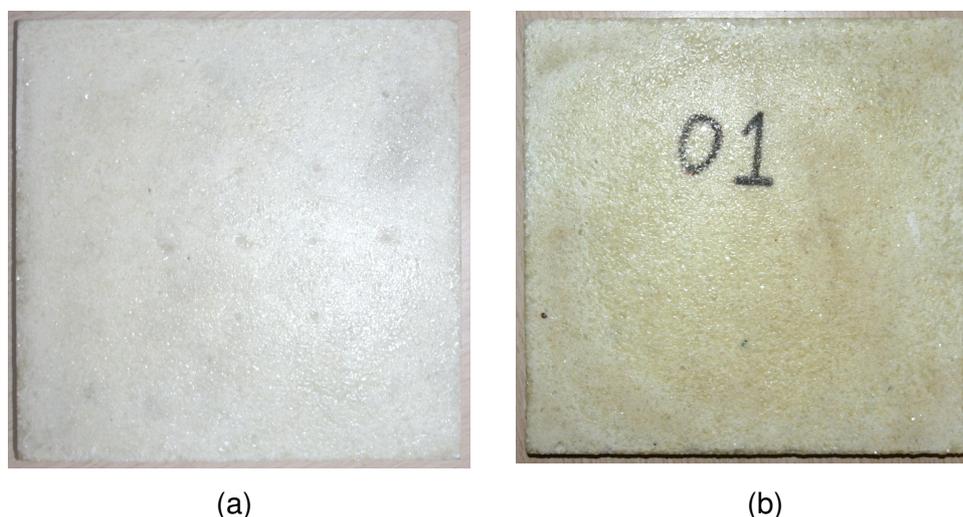


Figura 6.5 – Cor das placas antes e depois do tratamento térmico. (a) antes do tratamento com coloração branca. (b) depois do tratamento amarelada.

Em adição ao amarelamento, o tratamento térmico, proporcionou às placas uma superfície mais rugosa, um som mais ressoante e a eliminação do odor de monômero. A variação na rugosidade pode ser observada mais a frente.

Observou-se que, após lixamento da superfície, a tonalidade amarelada tinha sua intensidade bastante reduzida.

6.2.1. Propriedades físicas

A tabela 6.6 traz os valores obtidos nos ensaios para determinação das propriedades físicas das placas de mármore artificial produzidas (MAP) e da placa de mármore artificial comercial (MAC) utilizada na comparação.

A densidade do MAP determinada pelo método descrito na norma ASTM C373/72 apresentou um valor médio de $2,27 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Fabricantes de rocha artificial informam valores de densidade na faixa de 2,40 a $2,50 \text{ g/cm}^3$ para o mármore artificial (Alicante, 2009). Lee *et. all* (2008) apresenta valores variando de 2,03 a $2,45 \text{ g/cm}^3$, obtidos através da variação dos parâmetros pressão de compressão, nível de

vácuo e frequência de vibração, entretanto, as cargas utilizadas são compostas por resíduos de vidro e granito, diferente da utilizada nesta pesquisa. Para o MAC foi encontrado um valor médio de $2,15 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Apesar do valor de densidade do material produzido estar abaixo do informado na literatura industrial, está acima do encontrado para o material comercial e dentro da faixa de valores encontrados por Lee *et. all* (2008). Um comparativo gráfico para as densidades dos mármore artificiais produzido e comercial, pode ser observado na figura 6.6.

Um teste-t para duas médias indica, a um nível de 5%, que a densidade média encontrada para o MAP é superior a densidade média encontrada para o MAC.

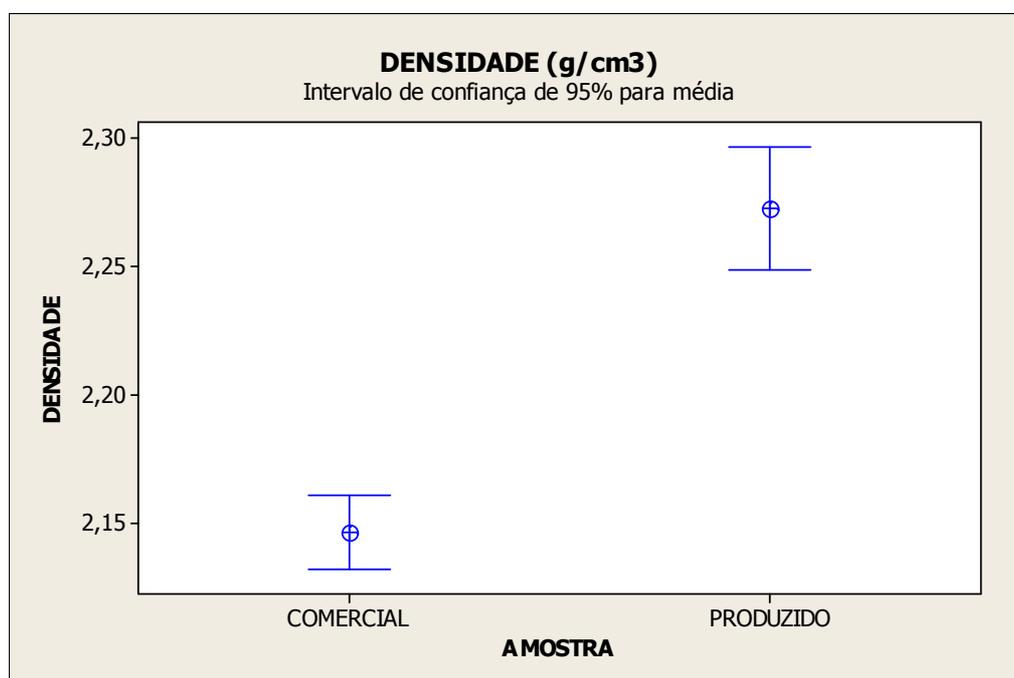


Figura 6.6 – Densidades encontradas para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido.

A absorção de água encontrada para o MAP foi determinada pelo método descrito na norma ASTM C373/72 e apresentou um valor médio de $3,64 \pm 0,36\%$. Os valores informados pelos fabricantes de rocha artificial encontram-se na faixa de 0,09 a 0,40%. Lee *et. all* (2008), apresentou valores na faixa de 0,01 a 0,2%, em diferentes condições de produção. Para o MAC foi encontrado um valor médio de $9,16 \pm 0,28\%$. A absorção de água apresentada pelo MAP encontra-se bem acima do esperado, cerca de dez vezes mais, entretanto, para o MAC o valor encontrado foi ainda maior, chegando a cerca de vinte vezes o valor informado pelo fabricante. Um comparativo gráfico para a absorção de água dos mármore artificiais produzido e

comercial, pode ser observado na figura 6.7.

Um teste-t para duas médias indica que a absorção de água média encontrada para o MAP é inferior a absorção de água média encontrada para o MAC.

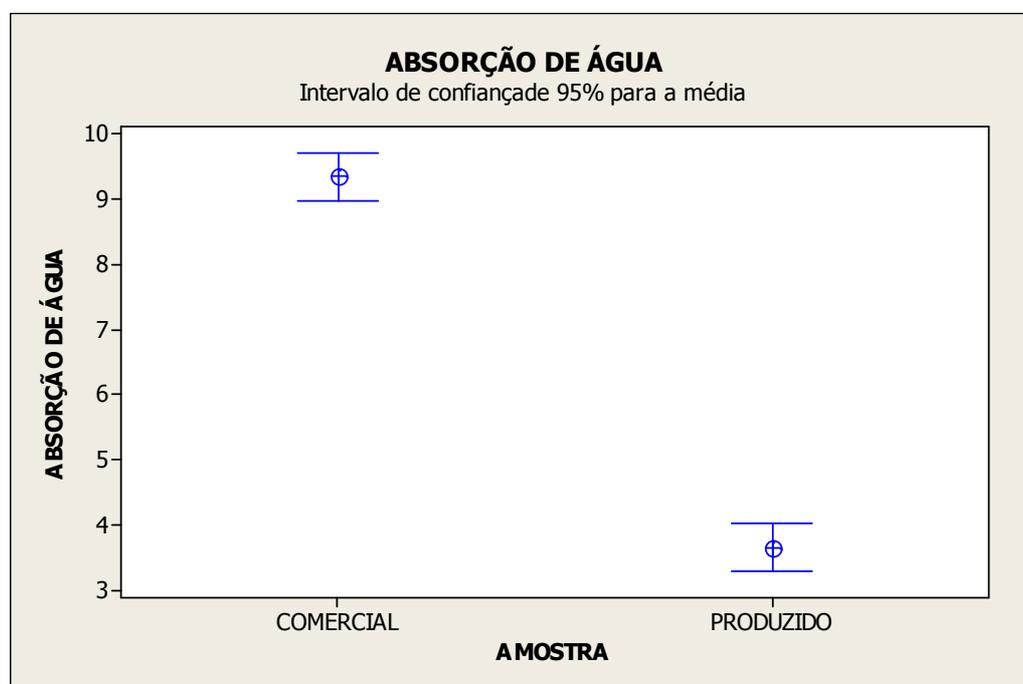


Figura 6.7 – Valores de absorção de água (%) encontrados para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido.

A porosidade aparente encontrada para as placas de MAP foi determinada pelo método descrito na norma ASTM C373-72 e apresentou um valor médio de $8,28 \pm 0,75\%$. Valores de porosidade não foram encontrados em outros trabalhos ou especificações de fabricantes. O valor encontrado para o MAC testado apresentou uma média de $19,64 \pm 0,46\%$. Observa-se que o material estudado apresentou uma porosidade aparente consideravelmente inferior a do material comercial, sendo inferior a metade.

A falta de finos pode ter prejudicado a densidade, uma vez que os espaços entre as partículas maiores são preenchidos exclusivamente por resina, que possui densidade inferior à da carga. Além disso, a presença de finos poderia ter reduzido a contração da matriz, evitando o aparecimento de trincas, que podem ser observadas mais adiante na micrografia da figura 6.12.

Uma falta de preenchimento dos espaços entre as cargas pela resina é outro fator

que pode ter levado a uma densidade baixa e uma alta absorção de água. Esta falta de preenchimento pode ser observada na micrografia da figura 6.13.

Tabela 6.6 - Valores das propriedades físicas para as amostras de rocha artificial produzida e de rocha artificial comercial

Material	Corpo de prova	Densidade (g/cm ³)	Absorção de água (%)	Porosidade Aparente (%)
PRODUZIDO	CP 1	2,26	3,89	8,80
	CP 2	2,27	3,87	8,76
	CP 3	2,25	3,80	8,53
	CP 4	2,30	3,25	7,48
	CP 5	2,28	3,41	7,80
	Média	2,27	3,64	8,28
COMERCIAL	CP 1	2,14	9,26	19,82
	CP 2	2,15	9,15	19,64
	CP 3	2,13	9,43	20,11
	CP 4	2,15	9,11	19,57
	CP 5	2,16	9,83	19,09
	Média	2,15	9,16	19,64

Considerando a densidade informada pelo fabricante na faixa de 2,4 a 2,5 g/cm³ como sendo a densidade do material com baixa porosidade e absorção de água. A partir de uma simples relação de proporção, calcula-se que aproximadamente 93% do volume da placa é de rocha artificial de baixa porosidade e os outros 7% seriam de espaços vazios, valor similar ao de porosidade aparente determinado.

6.2.2. Propriedades mecânicas

Os ensaios de resistência à compressão da amostra de MAP obtiveram valores que se ajustam à distribuição normal, como indicado pelo teste de normalidade de Anderson Darling, apresentando um valor médio de $14,17 \pm 1,03$ MPa. O valor encontrado para o material comercial estudado foi de $16,69 \pm 4,96$ MPa.

Um teste-t para duas médias indica que o MAC apresentou média superior se assumidas variâncias iguais. Entretanto, em função da pequena diferença apresentada, se considerado um teste a um nível de 4,9%, ou diferentes variâncias para o teste de 5%, as médias obtidas podem ser consideradas estatisticamente iguais.

O valor fornecido por um fabricante deste produto é de 220 MPa, muito superior ao encontrado, tanto para MAP, quanto para MAC. Lee *et. all* (2008), apresenta em seu trabalho valores entre 78,70 e 151,30 MPa para diferentes condições de produção, também superior aos valores encontrados.

A estatística descritiva e o teste de normalidade para os ensaios de resistência à compressão do mármore artificial produzido, podem ser observados na figura 6.8, e um comparativo gráfico para a resistência à compressão dos mármore artificiais produzido e comercial, pode ser observado na figura 6.9.

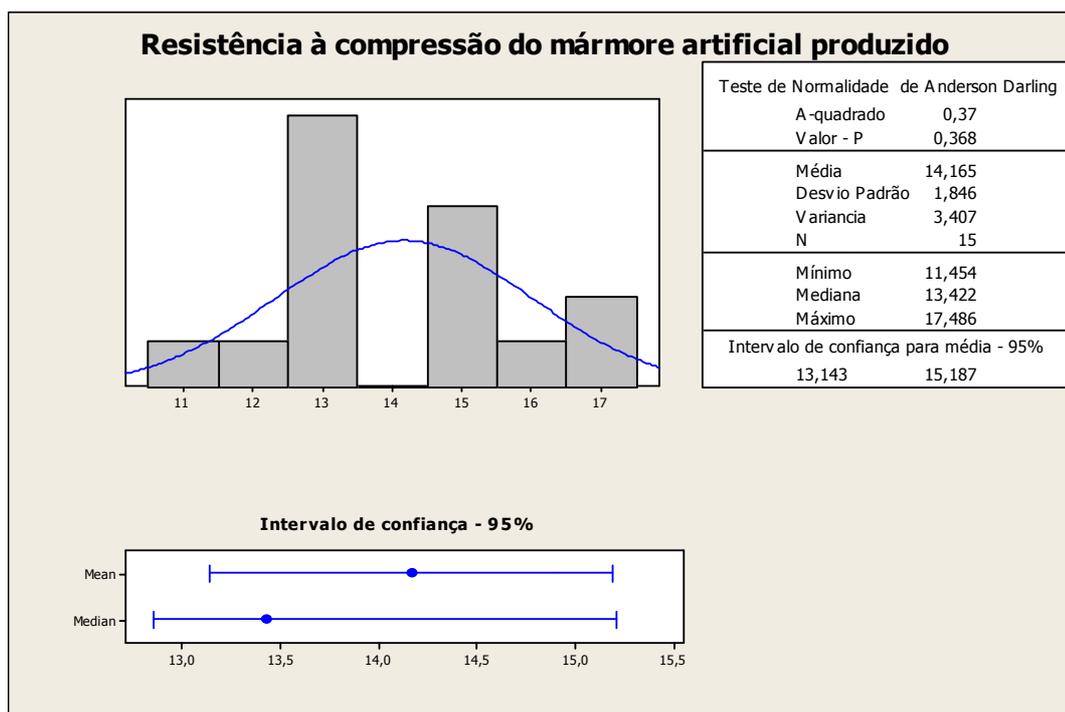


Figura 6.8 – Estatística descritiva para a resistência à compressão das placas de rocha artificial produzidas.

Os valores obtidos nos testes de resistência a flexão dos compósitos ajustam-se a distribuição normal, conforme teste de normalidade Anderson Darling, com média de $4,21 \pm 0,52$ MPa. O valor médio de resistência a flexão encontrado para o material comercial é de $7,03 \pm 0,97$ MPa.

Um teste-t para duas médias indica que a resistência à flexão média encontrada para o MAP é inferior a resistência à compressão média encontrada para o MAC.

A resistência à flexão média encontrada para o mármore artificial comercial é aproximadamente 2,8 MPa maior que a encontrada para o mármore artificial produzido.

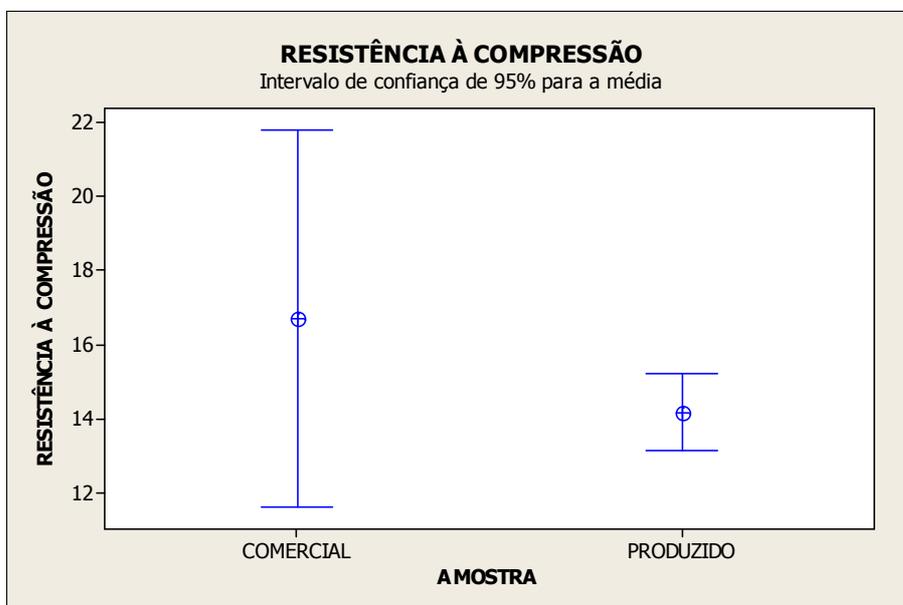


Figura 6.9 – Valores de resistência à compressão encontrados para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido.

Fabricantes informam valores de resistência à flexão para as rochas artificiais a base de mármore na faixa entre 9,8 e 32,1 MPa, consideravelmente superiores aos valores encontrados. *Lee et. all* (200), apresentam valores entre 27,9 a 52,7 MPa, muito superiores aos encontrados.

A estatística descritiva e o teste de normalidade para os ensaios de resistência à flexão do mármore artificial produzido, podem ser observados na figura 6.10, e um comparativo gráfico para a resistência à compressão dos mármore artificiais produzido e comercial, pode ser observado na figura 6.11.

Nos métodos de produção utilizados pelo fabricante e por *Lee et. all* (2008) a resina é misturada a carga antes da colocação no molde, o que pode favorecer o recobrimento das partículas pela resina, além disso partículas finas foram utilizadas, aumentando a proporção de materiais de maior resistência, o que pela regra das misturas levaria o compósito a uma maior resistência. De forma complementar, *Lee et. all* (2008) utilizou cargas de maior resistência mecânica e não adicionou solvente a resina utilizada.

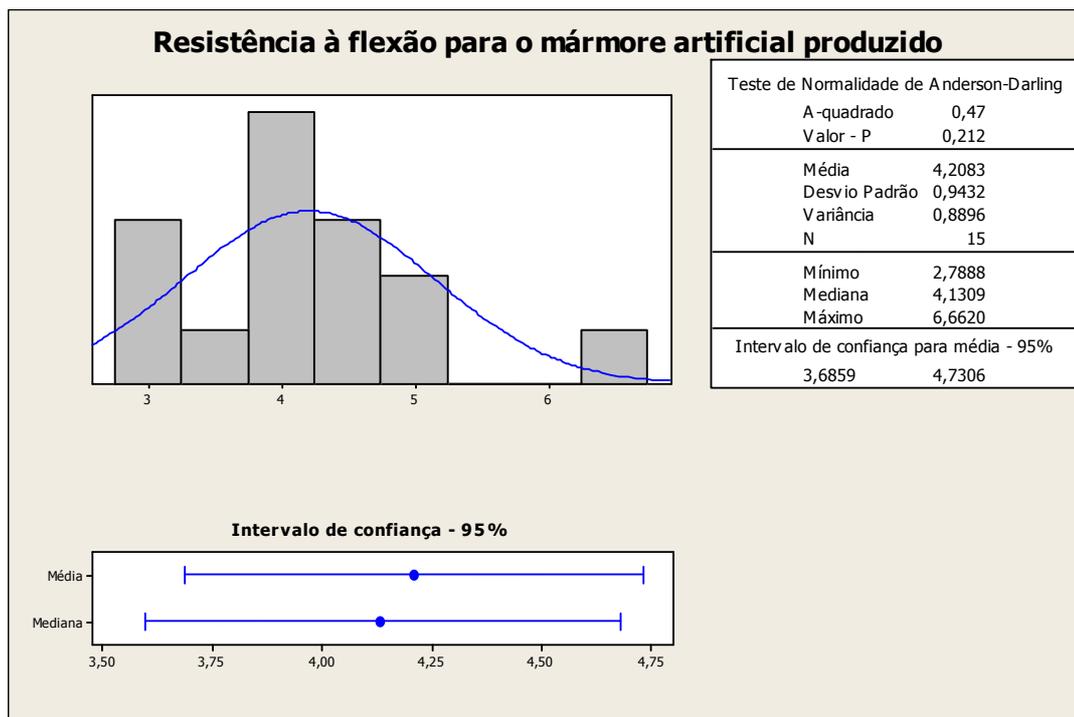


Figura 6.10 – Estatística descritiva para a resistência à flexão das placas de mármore artificial produzido.

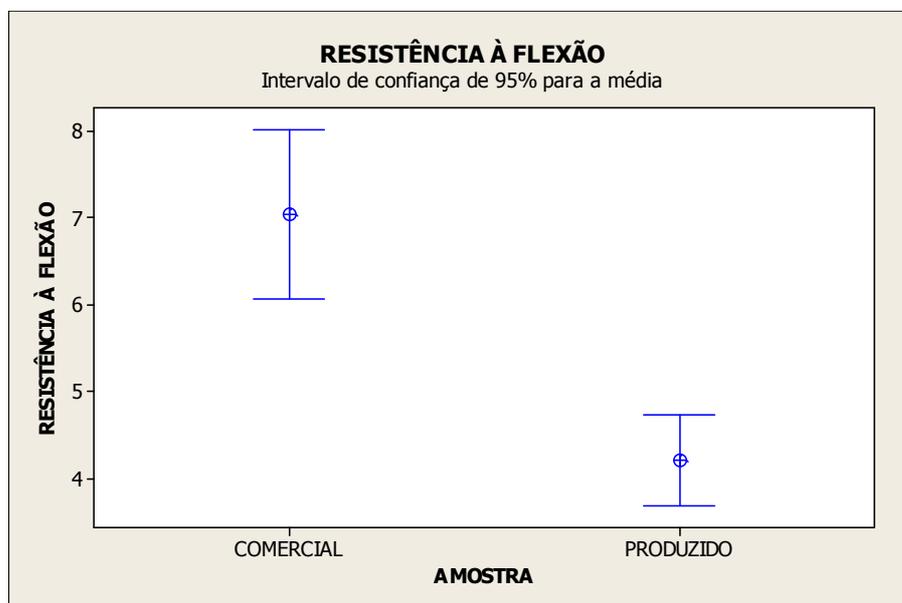


Figura 6.11 – Valores de resistência à flexão encontrados para o mármore artificial comercial e mármore artificial produzido.

Apesar do material comercial ter apresentado valor semelhante ao do material produzido, ainda é bem inferior aos valores informados pelo fabricante, tais diferenças podem estar em parte no método utilizado para realização dos ensaios. Os métodos utilizados pelo fabricante utilizam corpos de prova com maiores dimensões, sendo assim, menos susceptíveis aos efeitos de defeitos localizados como trincas e poros.

Os valores obtidos nos ensaios de resistência a compressão e de resistência à flexão estão apresentados na tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Valores dos ensaios de resistência à compressão e resistência à flexão para as amostras de rocha artificial produzida e de rocha artificial comercial

Material	Corpo de prova	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)
PRODUZIDO	CP 01	16,05	4,81
	CP 02	15,30	4,05
	CP 03	13,39	2,79
	CP 04	13,42	4,13
	CP 05	15,05	4,10
	CP 06	15,00	4,74
	CP 07	14,92	3,34
	CP 08	11,45	4,97
	CP 09	17,14	4,03
	CP 10	17,49	6,66
	CP 11	13,05	4,57
	CP 12	12,67	4,44
	CP 13	12,98	3,10
	CP 14	11,80	3,23
	CP 15	12,78	4,16
	Média	14,17	4,21
COMERCIAL	CP 01	16,31	9,26
	CP 02	18,89	9,15
	CP 03	14,87	9,43
	Média	16,69	9,16

6.2.3. Desgaste abrasivo

Os valores de desgaste abrasivo Amsler da amostra de MAP apresentaram uma média de 5,23 mm para 500m de percurso e 8,83 mm para 1000 m de percurso. Os valores encontrados para o MAC foram em média de 10,16 mm para 500 m de percurso e 19,84 m para 1000 m de percurso. Em comparação ao mármore natural o desgaste para o MAP é cerca de 54% maior, entretanto, ao comparar os valores encontrados para o MAP com os valores encontrados para o MAC observa-se que o material comercial apresentou um desgaste 125% maior, ou seja, teve um desgaste 2,25 vezes maior que o do material produzido.

6.2.4. Rugosidade superficial

A rugosidade média encontrada para o MAP antes do tratamento térmico foi de 9,02 μm , enquanto que a rugosidade superficial avaliada após o tratamento térmico foi de 11,92 μm .

O aumento da rugosidade pode ter como causa uma maior retração da matriz polimérica, reduzindo a altura do preenchimento entre as partículas e ocasionando um relevo de maior amplitude.

6.2.5. Microestrutura

As figuras 6.12, 6.13 e 6.14 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de mármore artificial produzido (MAP).

Observa-se, nas micrografias, uma superfície de fratura extremamente rugosa. Nota-se ainda a baixa adesão das partículas, a ocorrência de trincas e espaços vazios em diversos pontos do material, tais defeitos justificam a alta absorção de água e a baixa resistência mecânica encontradas para o compósito.

Na parte inferior das figura 6.12 e 6.13 podemos observar a ausência de acúmulo de resina na superfície do material.

Na figura 6.12 podemos observar várias trincas, algumas delas evidenciadas por setas indicativas.

Na figura 6.13 algumas regiões vazias podem ser observadas com clareza, estando algumas delas indicadas por setas.

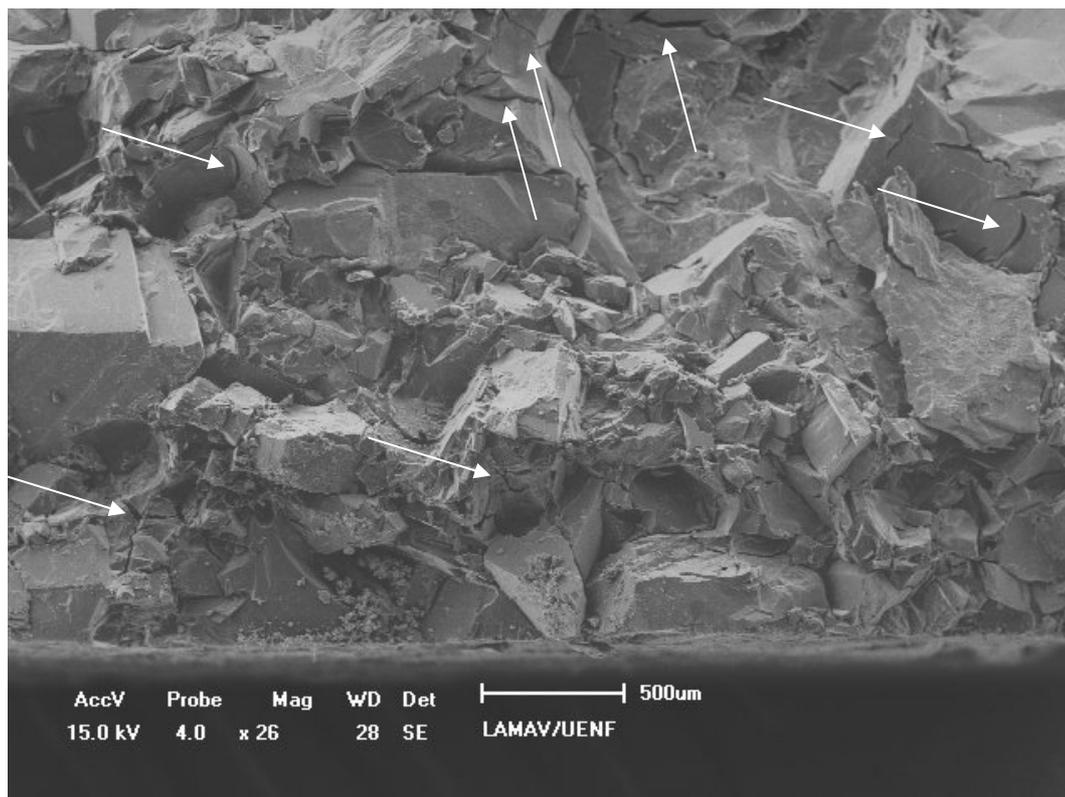


Figura 6.12 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial produzido. As setas indicam algumas das diversas trincas apresentadas.

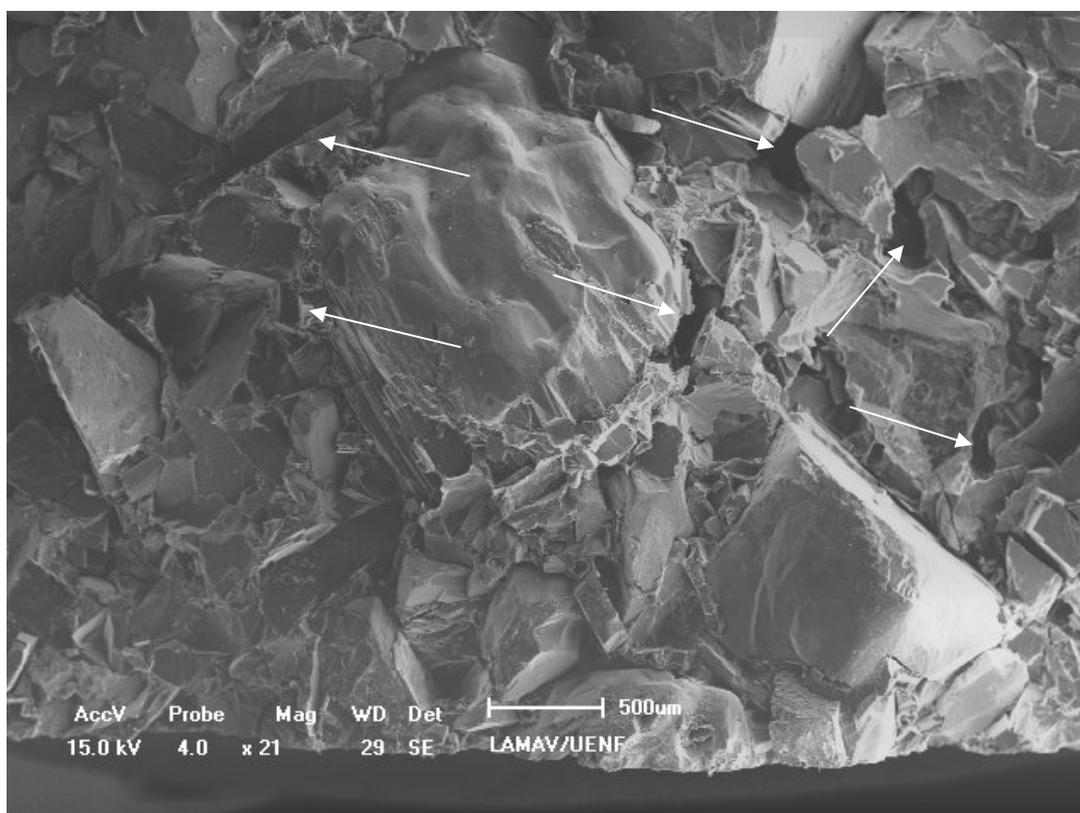


Figura 6.13 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial produzido. As setas indicam algumas regiões vazias.

Na figura 6.14 além das diversas trincas podemos observar a falta de adesão entre os grãos e a matriz. Alguns destes defeitos estão indicados na figura com uma seta.

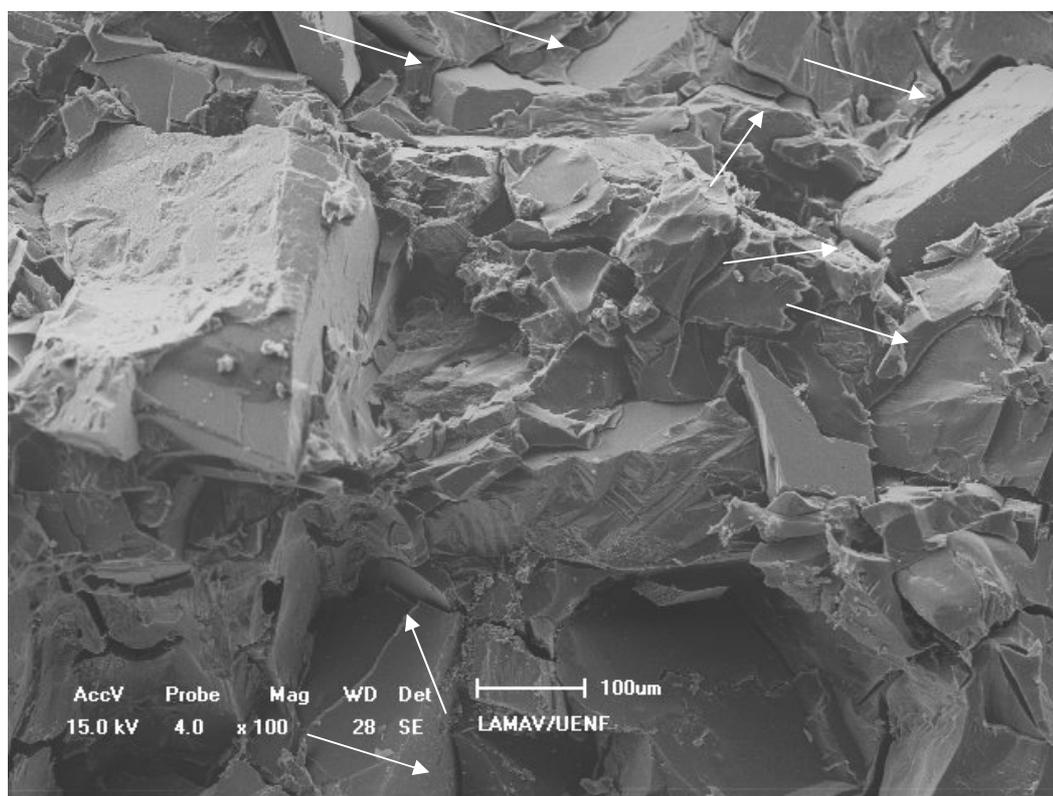


Figura 6.14 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial produzido. As setas indicam a falta de aderência entre os grãos e a matriz.

As figuras 6.15, 6.16 e 6.17 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da amostra de mármore artificial comercial (MAC).

Observa-se, nas micrografias, uma superfície de fratura muito rugosa, entretanto, bem mais suave que a apresentada pelo MAP. Nota-se ainda que o material é formado por partículas mais arredondadas que as do MAP e apresenta estruturas porosas.

Uma quantidade menor de defeitos pode ser observada também para o MAC, os grãos apresentam-se mais unidos, observa-se menor quantidade de vazios e trincas.

Na figura 6.15 podemos observar alguns vazios indicados pelas setas. Além disso, nota-se a presença de partículas com morfologia diferente das do MAP, sendo mais arredondadas.

Na figura 6.16 podemos observar algumas partículas com faces lisas, semelhantes às partículas do resíduo de mármore utilizado na produção do MAP, entretanto, podemos ver também regiões de aspecto muito poroso e diversas partículas de pequeno tamanho.

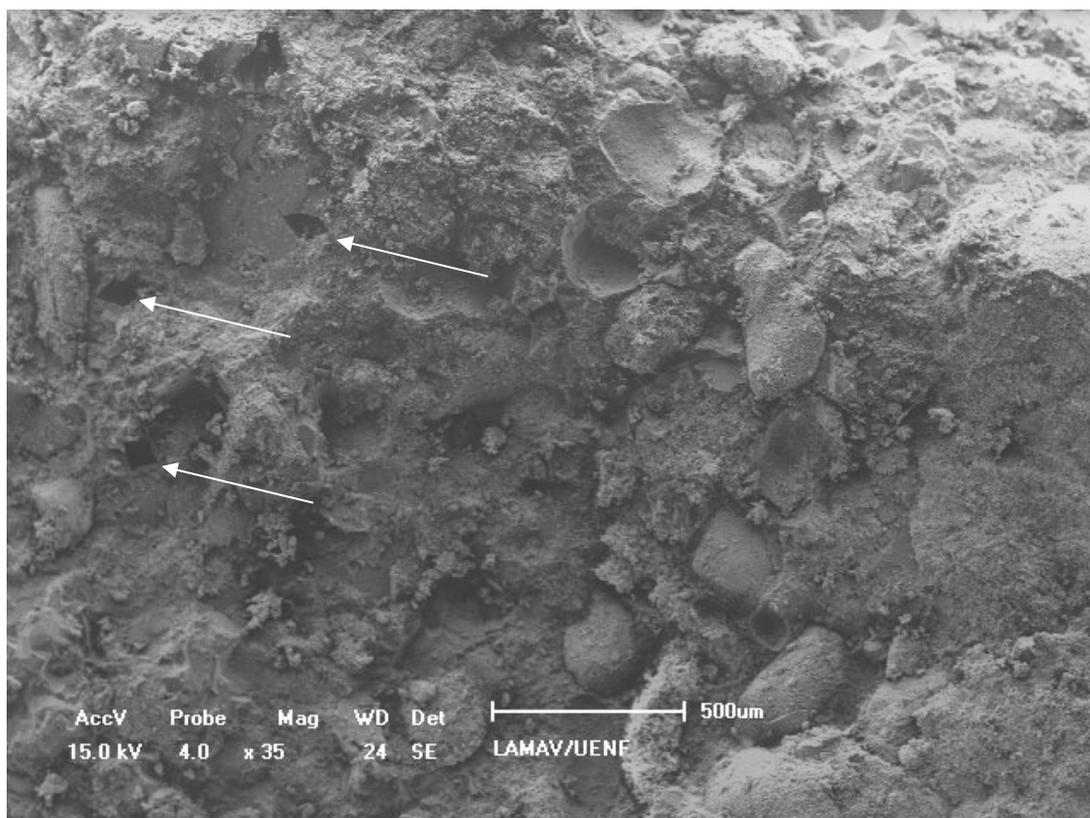


Figura 6.15 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial comercial. As setas indicam vazios presentes na estrutura.

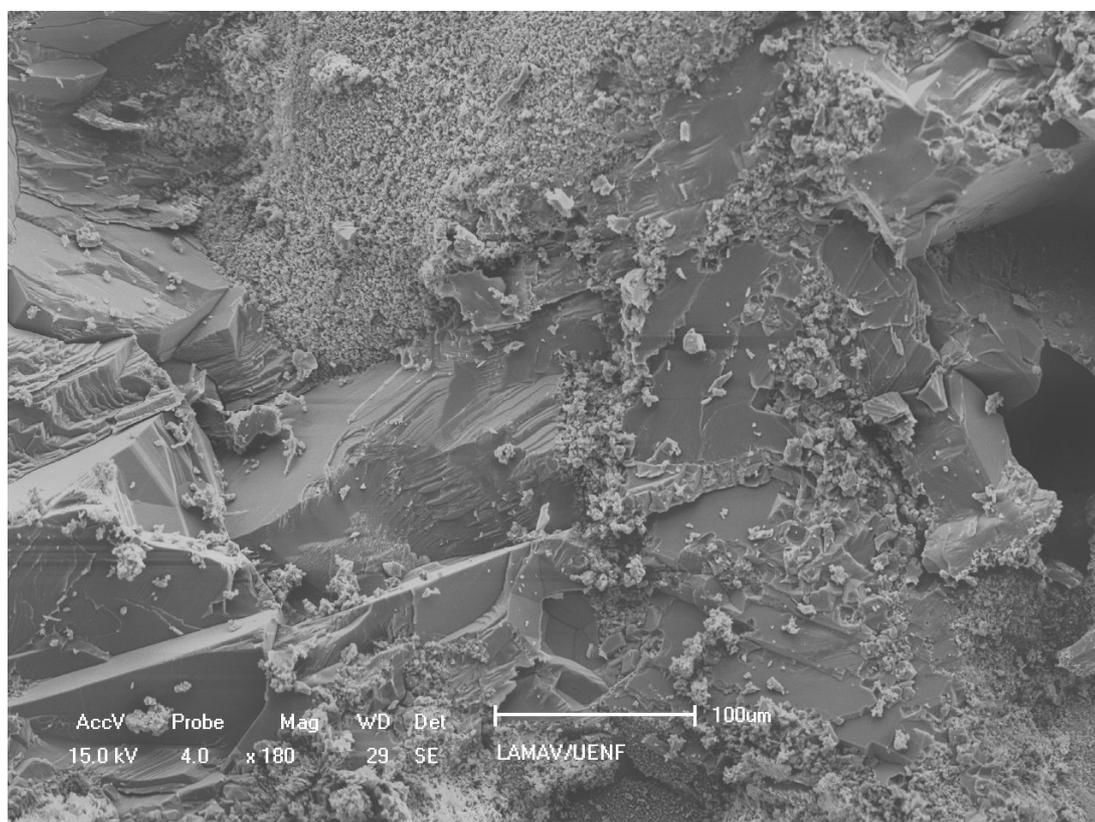


Figura 6.16 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial comercial.

Na figura 6.17 podemos observar com uma maior aproximação o aspecto de uma região porosa.

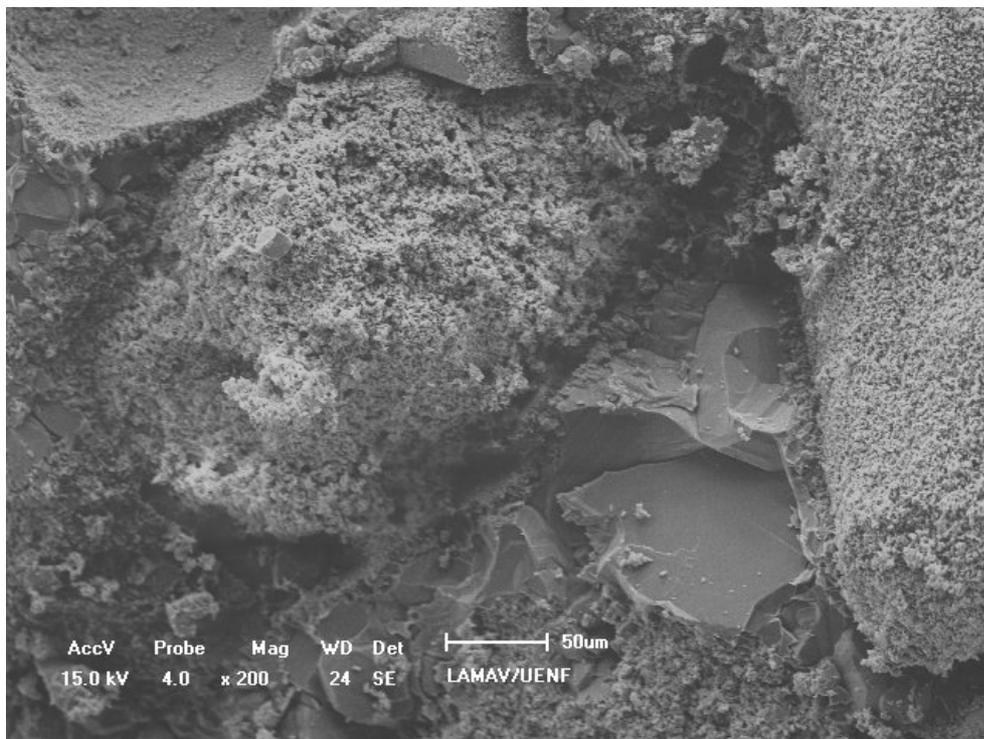


Figura 6.17 – Micrografia obtida por MEV da região de fratura do mármore artificial comercial.

Gorninski (2002) observou que concretos poliméricos com 20% de finos apresentavam em sua estrutura menos vazios e uma melhor ligação resina-agregado do que os mesmos materiais com 8% de finos. Santos (2007) observou que em compósitos de matriz poliéster com carga de areia, a adição de um material fino reduziu o descolamento de grãos se comparado aos compósitos sem finos (diatomita), e que a falta desta interação acarreta a presença de microvazios nas interfaces, o que leva à formação de trincas, e facilita a propagação destas, resultando em baixa resistência.

Assim, a falta de finos no material produzido pode ser responsável por uma maior ocorrência de defeitos e obtenção de valores de propriedades mecânicas ligeiramente inferiores aos obtidos para o material comercial. Além disso, as regiões com aspecto poroso justificam a alta absorção de água apresentada pelo compósito comercial.

A partir das micrografias óticas apresentadas nas figuras 6.18 e 6.19 podemos perceber a diferença existente entre as partículas utilizadas na produção do MAP e do MAC utilizado na comparação. Além da diferença na morfologia, nota-se uma diferença na coloração e porosidade das partículas.

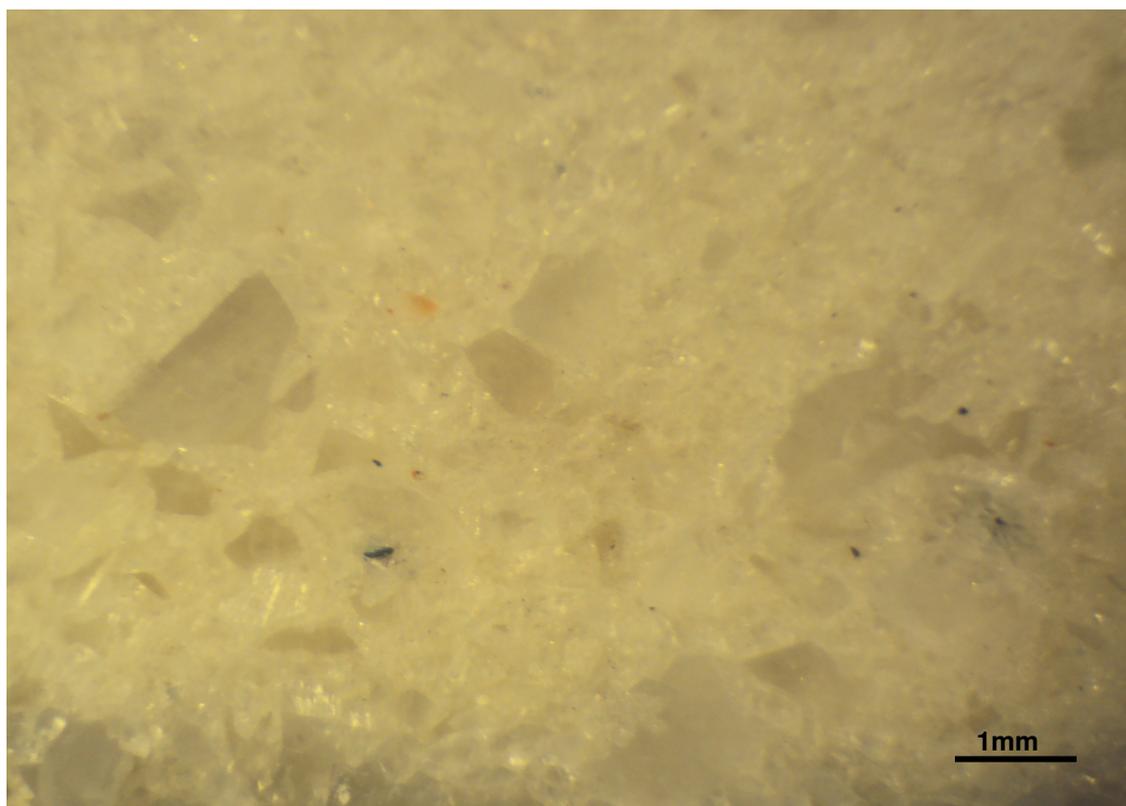


Figura 6.18 – Micrografia obtida por MO da superfície polida do mármore artificial produzido.

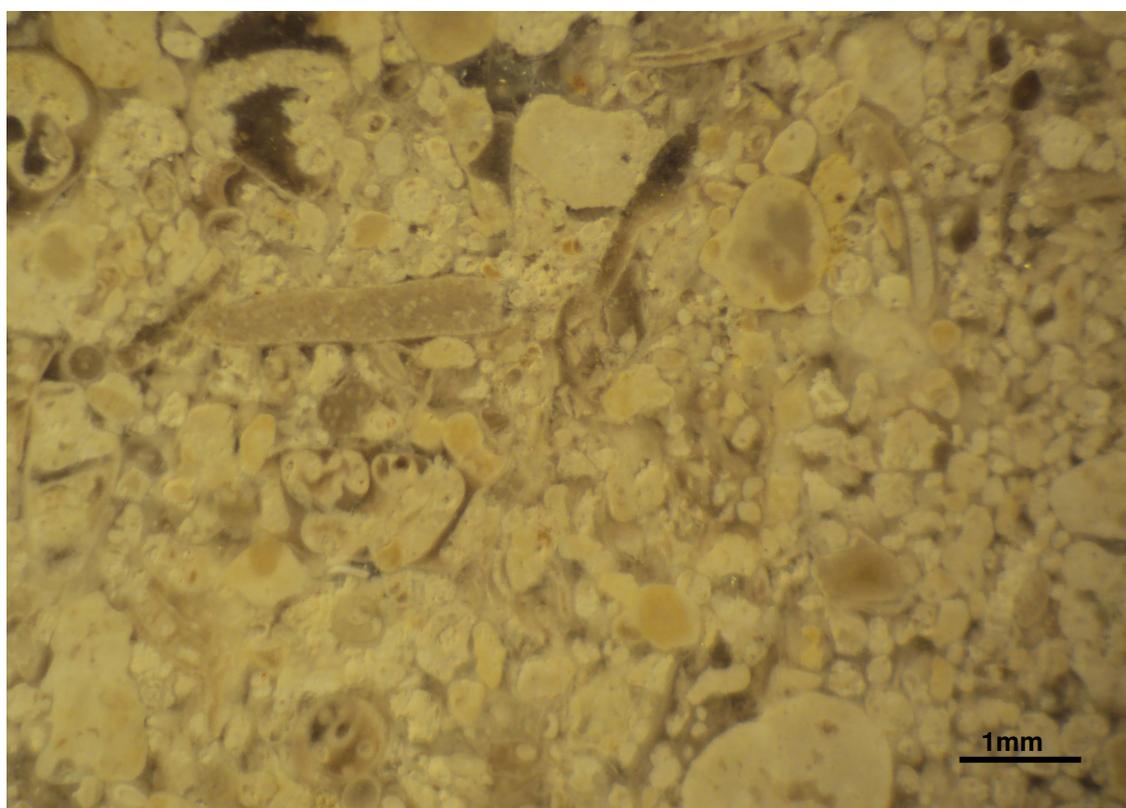


Figura 6.19 – Micrografia obtida por MO da superfície polida do mármore artificial comercial.

Na figura 6.18 podemos observar a ocorrência de pontos com coloração diferenciada, provavelmente minerais minoritários presentes na rocha utilizada como carga.

Através da micrografia ótica da figura 6.19, percebe-se que a carga utilizada para o material comercial apresenta características que assemelham-se a de alguns travertinos, ou seja, possuem coloração bege e apresentam porosidade e absorção de água mais elevadas que as encontradas nos mármore.

Estas diferenças apresentadas pelas cargas indicam que o material comercial deveria apresentar propriedades mecânicas inferiores à do material produzido, devido às partículas menos resistentes, entretanto, outros defeitos observados em MEV para o material produzido, justificam a ocorrência de propriedades inferiores neste.

6.2.6. Considerações finais

De modo geral observou-se que o material produzido, apesar de ter apresentado maior quantidade de vazios e microtrincas, obteve melhores resultados para a absorção de água, reforçando a idéia de que as partículas utilizadas no material comercial eram mais porosas que as utilizadas no material produzido.

Apesar do material comercial apresentar uma melhor adesão entre as partículas e a matriz, os valores obtidos para a resistência mecânica foram próximos aos encontrados para o material produzido, além disso, o elevado desgaste abrasivo apresentado pelo material comercial indicam uma baixa resistência mecânica das partículas utilizadas.

Ambos os materiais avaliados, o produzido e o comercial, apresentaram propriedades físicas e mecânicas muito inferiores às informadas pelos fabricantes. Acredita-se que o método de ensaio tenha exercido influência negativa, uma vez, que o método utilizado pelos fabricantes contempla corpos de prova com dimensões maiores e, dessa forma, sofrem menor influência de defeitos localizados como vazios e pequenas trincas. Entretanto, as micrografias e os ensaios de abrasão, indicaram causas estruturais que justificam a baixa resistência mecânica. Para o material produzido é possível observar uma baixa adesão das partículas na matriz, a ocorrência de vazios e de diversas microtrincas. Para o material comercial, a ocorrência de estruturas com elevada porosidade, e o resultado do ensaio de desgaste abrasivo, indicaram a baixa resistência mecânica das partículas utilizadas no compósito.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho de caracterização de um resíduo de mármore, e utilização deste na produção de um compósito de matriz polimérica podemos concluir:

- O resíduo utilizado é composto predominantemente por dolomita, que trata-se de um carbonato composto de cálcio e magnésio. Além do mineral dolomita encontram-se outros minerais em menor quantidade. O predomínio de dolomita, ao invés de calcita, como esperado inicialmente, pode ter influenciado de forma positiva na resistência a abrasão do material, uma vez que a dureza ao risco da dolomita é superior à da calcita.
- A morfologia do resíduo utilizado não apresentou-se muito favorável à adesão mecânica das partículas à matriz. Apesar deste mecanismo de interface não ser, geralmente, o mais importante, uma melhor adesão mecânica resultaria em melhores propriedades mecânicas para o compósito.
- Os ensaios para a resina misturada a solvente indicam que a adição de solvente pode ter prejudicado grandemente as propriedades mecânicas da resina, podendo, portanto, ter tido grande influência nos tão baixos níveis de resistência alcançados pelo compósito. Além da resistência mecânica da resina, a adição de solvente, pode ter prejudicado ainda a capacidade de adesão química da resina às partículas, além dos mecanismos de adsorção e molhamento.
- Apesar da utilização do vácuo na busca por estruturas livres de vazios, este fato não se confirmou. Mais estudos devem ser realizados para determinar se os vazios foram formados após contração da resina fora do molde, se faltou preenchimento com resina nos espaços vazios entre as cargas, ou se os dois fatores foram responsáveis pela formação dos vazios.
- O efeito dos parâmetros de processo não puderam ser avaliados em função da falta de valores como os de pressão de injeção e nível de vácuo. Acredita-se que o conhecimento dos valores destes parâmetros, aliado a aplicação de diferentes condições possa nos levar a um conhecimento dos efeitos destes nas propriedades do compósito.

- As propriedades físicas e mecânicas do mármore artificial produzido pelo processo de RTM apresentaram-se muito aquém das esperadas, entretanto próximas à de um material comercial analisado paralelamente, inclusive comportando-se melhor no ensaio de desgaste abrasivo.
- A microestrutura do material mostrou que alguns itens devem ser repensados como a inclusão de finos, e a não utilização de solvente, com o objetivo de reduzir a contração da matriz, reduzindo a formação de trincas e melhorando a interface carga-matriz.

8. SUGESTÕES

Para a realização de estudos futuros acerca do tema sugere-se:

- O estudo da influência da frequência de vibração, pressão de compressão, nível de vácuo, e pressão de injeção, nas propriedades do compósito através da variação e monitoramento dos valores destes parâmetros no ato da moldagem;
- O uso de uma câmara de vácuo, auxiliando na manutenção do nível de vácuo desejado e evitando a entrada de resina na bomba de vácuo;
- O uso de uma câmara de pressão, para injeção da resina e monitoramento da pressão de injeção;
- Um melhor estudo quanto ao posicionamento dos pontos de injeção e aplicação de vácuo;
- A tentativa de utilizar materiais finos como carga;
- O uso de uma resina, ou de parâmetros de moldagem, que eliminem a necessidade de adição de solvente;
- O tratamento superficial das cargas minerais, visando melhorar a adesão das partículas à matriz;
- O uso de outro método de moldagem.

REFERÊNCIAS

Aldrighetti, C.; Tassone, P.; Ciardelli, F.; Ruggeri, G. (2005) - Reduction of the thermal expansion of unsaturated polyesters by chain-end modification -Polymer Degradation and Stability, 90 (2 SPEC. ISS.), pp. 346-353. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.042

Alicante. www.alicante.com.br. Acesso em 11/03/2010

Alves, A.L.S. (2006) - Processamento de placas compósitas pela técnica de moldagem por infusão de resina de Seemann (SCRIMP). Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Rio de Janeiro, RJ - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 91p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1972). Water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products - ASTM 1972, 2p.

Amorim Jr., W.F. (2007) - Processamento de placa espessa de compósito através da moldagem por transferência de resina. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Rio de Janeiro, RJ - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 232p.

Ângulo, S.C.; Zordan, S.E.; John, V.M. (2001). Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV_CT206_2001.pdf em 06/01/2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). Solo: análise granulométrica. - NBR 7181, 13p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). Resíduos sólidos: classificação – NBR 10004. Rio de Janeiro.

Boletim técnico REICHHOLD ver. 10.08 - www.fibercenter.com.br - acesso em 15/02/2011.

Caesarstone: quartz surfaces. <http://www.caesarstoneus.com/catalog/technical-specs.cfm> Acesso em 16/05/2010

Callister, W.D. Jr. (2008) Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 705p.

Cao, X; Lee, L.J. (2003) - Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents - Polymer, 44 (6), pp. 1893-1902. doi:10.1016/S0032-3861(03)00014-4

Carvalho, E.A.; Campos, A.R.; Peiter, C.C.; Rocha, J.C. (2003) - Aproveitamento dos resíduos finos das serrarias de Santo Antônio de Pádua. I Seminário da sustentabilidade ambiental da mineração. Salvador - BA

Carvalho, J.; Silva, M.M.; Carvalho, M.M. - Integração de Projetos e Fabricação em Processos de Filament Winding. Laboratório de tribologia e compósitos. USP – S. Carlos, 16p.

Chacón, Y.G. (2008) – Análise de um compósito pultrudado: microscopia digital, caracterização mecânica e envelhecimento. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: 119p

Chawla, K. K. (1998) Composite materials: science and engineering. 2 ed. New York: Springer, 483p.

Ciminelli, R.R. (1988) - Critérios para a formulação de cargas e reforços minerais em termoplásticos. In: 5o Congresso Brasileiro do Plástico Reforçado. 25 e 26 de maio de 1988. São Paulo – SP.

COMPAC MARMOL E QUARTZ. El Cuarzo Tecnológico. Disponível em www.compacmq2.com/web/portugues/producto/mc_prode.php?link=abe1d2d1 Acesso em 16/05/2010.

Correia, J.C.G.; Ribeiro, R.C.C.; Caranassios, A. (2007) - Avaliações química, mineralógica e física de um tipo de rocha da empresa SULCAMAR - Rio de Janeiro, RJ - Centro de Tecnologia Mineral, MCT.

Cray Valley Produtos: aplicações. <http://www.crayvalley.com.br/produtos/aplicacoes.php> em 15/03/2010.

Dalpiaz, G. (2006) – Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno. Tese (Doutorado em engenharia) – Porto Alegre – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 235p.

Fattah, H.A.; El-Hawary, M.M. (1999) - Flexural behavior of polymer concrete - Construction and building materials, 13, pp. 253-262.

Ferreira, A.C.B.; Nunes, E.C.D. (2007) – Reaproveitamento e incorporação de resíduos de mármore em poliamida 66. SENAI Mário Amato – São Bernardo do Campo – SP, 17p.

Fibercenter. Mármore sintético. <http://www.fibercenter.com.br/processos/marmoresintetico.htm> em 20/03/2010

FINEP (2008) - Produção de argamassa ajuda a resolver problema ambiental no Rio. Disponível em www.finep.gov.br/imprensa/noticia.asp?cod_noticia=1547. Acesso em 10/06/2011.

Formigoni, G.E.; Bleggi, M.A.E.; Silva, L.F.; Egert, P.; Silva, H.R.T. (2006) – Aproveitamento de resíduos: reciclagem de rochas naturais. Universidade do Sul de Santa Catarina – Unisul – Florianópolis – SC.

Fowler, D.W. (1999) - Polymers in concrete: a vision for the 21st century - Cement & Concrete Composites, 21, pp. 449-452. PII: S 0 9 5 8 - 9 4 6 5 (9 9) 0 0 032-3

Gemert, D.V.; Czarnecki, L.; Maultzsch, M.; Schorn, H.; Beeldens, A.; Łukowski, P.; Knapen, E. (2005) - Cement concrete and concrete–polymer composites: Two merging worlds. A report from 11th ICPIG Congress in Berlin, 2004 - Cement & Concrete Composites, 27, pp.926–933. doi:10.1016/j.cemconcomp.2005.05.004

Gonçalves, J. P. (2000) Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Porto Alegre – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 135p.

Gorni, A.A. (2003) – A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo; www.gorni.eng.br/hist_pol.html em 15/03/2010.

Gorninski, J.P. (2002) - Estudo da influência das resinas poliéster isoftálica e ortoftálica e do teor de cinza volante nas propriedades mecânicas e durabilidade do concreto polímero. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)

Gorninski, J.P.; Kazmierczak C.S. (2008) – Avaliação da resistência química de concretos poliméricos em ambientes agressivos. Revista Ambiente Construído, v.8 – n.1, p. 105-113. Porto Alegre

Grillo, K.V.F. (2010) - Análise comparativa da aderência de tipos rochosos assentados com três argamassas diferentes. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - São Paulo, SP - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

Hanemann, T.; Schumacher, B.; Haußelt, J. (2010) - Polymerization conditions influence on the thermomechanical and dielectric properties of unsaturated polyester–styrene-copolymers - Microelectronic Engineering, 87, pp. 15–19. doi:10.1016/j.mee.2009.05.014

Hiller, G.R.; Filla, J.L.; Schmidt, T.M.; Amico, S.C. (2006) - Influência das condições de moldagem por transferência de resina (RTM) no comportamento mecânico de compósitos poliméricos - Porto Alegre - RS - LAPOL - Escola de Engenharia - UFRGS

JHM Technologies inc.. www.rtmcomposites.com. Acesso em 15/02/2011

Kraemer, M.E.P (2005) - A questão ambiental e os resíduos industriais. <http://br.monografias.com/trabalhos/residuos-industriais/residuos-industriais.shtml> em 05/01/2010.

Lee D.-J., Shin I.-J. (2002) - Effects of vacuum, mold temperature and cooling rate on mechanical properties of press consolidated glass fiber/PET composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33 (8), pp. 1107-1114. doi: 10.1016/S1359-835X(02)00051-9

Lee, M.Y.; Ko, C.H.; Chang, F.C.; Lo, S.L.; Lin, J.D.; Shan, M.Y.; Lee, J.C. (2008) - Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction - *Cement & Concrete Composites*, 30, pp.583–587. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.03.004

Levy Neto, F.; Pardini, L.C. (2006) *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 313p.

Lima, J.A.T. (2009)- *Geologia do Espírito Santo*. 1 ed. Clube de Autores, 172 p.

Lintz, R.C.C. (2003) *Estudo de Materiais Alternativos para Fabricação de Estruturas de Máquinas-Ferramenta*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Campinas - SP, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 104p.

Machado, F.B.; Moreira, C.A.; Zanardo, A.; Andre, A.C.; Godoy, A.M.; Ferreira, J.A.; Galembeck, T.; Nardy, A.J.R.; Artur, A.C.; Oliveira, M.A.F. de - *Enciclopédia multimídia de minerais [online]*. ISBN: 85-89082-11-3. Disponível em: www.rc.unesp.br/museudpm - acesso em 15/02/2011.

Mano, E.B. (1991) Polímeros como materiais de engenharia. 1 ed. São Paulo: Blücher, 197p.

Mármore artificial. www.marmoreartificial.com.br. Acesso em 11/03/2010

Mármore composto. <http://www.marmorecomposto.com.br/> Acesso em 10/03/2010

Martins, J.G.; Pereira, M.E. (2004) – Materiais de construção: rochas artificiais (aglomerados). 1 ed. UFP, 93p.

Mendonça, R.M.L.; Piratelli Filho, A.; Levy Neto, F. (2003) *Compósitos Particulados para aplicações em engenharia de precisão: obtenção e propriedades mecânicas. Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação 2; Uberlândia, 18-21.*

Molinari, E.J. (2007) Reutilização dos resíduos de rochas naturais para o desenvolvimento de compósitos poliméricos com matriz termofixa na manufatura de pedras industriais. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Florianópolis – SC, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 132p.

Moraes, R. (2009) – Compósitos: cenário de investimento gera expectativa de boa demanda por materiais. Revista Plástico Moderno - 422. www.plasticomoderno.com.br/revista/pm422/compositos/compositos01.htm Acesso em 24/03/2010.

Moreira, J.M.S.; Manhães, J.P.V.T.; Holanda, J.N.F. (2005) - Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. Campos - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, LAMAV - Grupo de materiais cerâmicos.

Mothé Filho, H.F.; Polivanov, H.; Mothé, C.G. (2005) - O rejeito da indústria de mármore e granito: problemas e soluções. Revista Universidade Rural: série ciências exatas e da terra. EDUR, v.24, nº 1-2, p 12-27, jan-dez 2005.

Nogueira, R.E.F.Q.; Argonz, R.; Mattos, I.C.; Cordeiro, E.R.; Araujo, A.T.F.S. (2006) - Caracterização de resíduos provenientes da extração de granitos da serra da Meruoca (CE) visando seu aproveitamento como matéria-prima cerâmica. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 17. <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-112-034.pdf> em: 08/01/2010

Nova Aurora. www.novaurora.com.br/imagens/empresa-processo/15.jpg. Acesso em 10/01/2010.

Panzer, T.H. ; Rubio, J.C.C. (2005) Desenvolvimento de uma estrutura em concreto polimérico para máquinas de precisão de pequeno porte. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação 3, Joinville 11-20.

Patton, W.J. (1978) - Materiais de construção - EPU - Editora Pedagógica Universitária

Pedra artificial. www.pedraartificial.com.br. Acesso em 11/03/2010

Pedras: Resíduos de rochas podem substituir cimento www.pedrasdepirenopolis.com.br/artigos/rochas_podem_substituircimento.html. Acesso em 10/01/2010

Pereira, F.R. (2006) – Valorização de resíduos industriais como fonte de alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentícias. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, Portugal.

Pizzi, A.; Mittal K.L. (2003) - Handbook of Adhesive Technology, revised and expanded. CRC Press. DOI: 10.1201/9780203912225.ch36

Pontes, I.F.; Vidal, F.W.H. (2005). Valorização de resíduos de serrarias de mármore e granito e sua aplicação na construção civil. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

Rabello, M.S. (2007) Aditivação de polímeros. 1 reimp. São Paulo: Artliber, 242p.

Reciclagem. www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/reciclar.html Acesso em 05/01/2010.

Reis, A. S.; Tristão, F. A.(2007) - Análise de argamassas com resíduo de corte de rochas ornamentais. http://www.apfac.pt/congresso2007/comunicacoes/paper%2038_07.pdf em 05/01/2010.

Resina como ligante: concreto polimérico. Revista do Plástico Reforçado. http://www.revistadoplasticoreforçado.com.br/cons_civil/resina.html em 10/02/2010.

Roberts, A.L. (1969) Method of preparing a synthetic stone material. United States Patent Office – 3.450.808, 5p.

Rocha, M.C.G.; Moreira, G.F.; Silva, A.H.M.F.T.; Pinto, D.C. (2008). Análise do comportamento mecânico de nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 18. Porto de Galinhas - PE.

Rothon, R. (ed.) (1995) Particulate filled polymer composite. 1 ed. Inglaterra: Longman, 375p.

Sampaio, J.A.; Almeida, S.L.M. (2008) - Calcário e dolomito. P. 363-391. In:LUZ, A. B. da; LINS, F. F. (editores). Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.

Santos, E. A. (2007) Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Natal – RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 103p.

SILAEX. Poliéster insaturado. <http://www.silaex.com.br/poliéster.htm> em 15/03/2010.

Silva, J.F.P. (2006) - Reciclagem de resíduos sólidos. <http://br.monografias.com/trabalhos2/reciclagem-residuos/reciclagem-residuos2.shtml> em 06/01/2010.

Slocum, D.H. (1994) Process for the preparation of a synthetic quartzite-marble/granite material. United States Patent – 5.321.055, 18p.

Smith, W.F. (1998) Princípios de ciência e engenharia dos materiais. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 892p.

Sossai, F.J.M. (2006) - Caracterização de rochas para uso na construção civil. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Viçosa, MG - Universidade Federal de Viçosa.

Souza, J.N.; Rodrigues, J.K.G.; Souza Neto, P.N. - Utilização do resíduo proveniente da serragem de rochas graníticas como material de enchimento em concretos asfálticos usinados a quente; http://www.fiec.org.br/iel/bolsaderesiduos/Artigos/Artigo_Residuos_de_Serragem_de_rochas.pdf em 28/03/2010 página mantida pela FIEC.

Souza, L.R.; Ribeiro, R.C.C.; Carrisso, R.C.C.; Silva, L.P.Pacheco, E.B.A.V.; Visconte, L.L.Y. (2009) Aplicação de resíduos de mármore na indústria polimérica. *Série tecnologia ambiental*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 36p.

Stoeterau, R.L. (2004) - Introdução ao Projeto de Máquina-Ferramentas Modernas - UFSC - Disciplina de projeto de maquinas ferramenta.

Vargas, T.; Motoki, A.; Neves, J.L.P. (2001) - Rochas ornamentais do Brasil, seu modo de ocorrência geológica, variedade tipológica, exploração comercial e utilidades como materiais nobres de construção. *Revista de Geociências, LAGEMAR - UFF*, 2-2, 119-132.

Wiebeck, H.; Harada, J. (2005) – Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações. 1 ed. São Paulo: Artliber, 350p.