

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MÁRMORE
ARTIFICIAL PRODUZIDO A PARTIR DO APROVEITAMENTO DO
RESÍDUO DE MÁRMORE CALCÍTICO E RESINA EPOXÍDICA

FERNANDA SOUZA SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JANEIRO-2016

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MÁRMORE
ARTIFICIAL PRODUZIDO A PARTIR DO APROVEITAMENTO DO
RESÍDUO DE MÁRMORE CALCÍCIO E RESINA EPOXÍDICA

FERNANDA SOUZA SILVA

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

Orientador: Prof. D.Sc. Rubén J. Sánchez Rodríguez.

CAMPOS DOS GOTACAZES – RJ

JANEIRO-2016

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MÁRMORE
ARTIFICIAL PRODUZIDO A PARTIR DO APROVEITAMENTO DO
RESÍDUO DE MÁRMORE CALCÍCIO E RESINA EPOXÍDICA

FERNANDA SOUZA SILVA

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

Aprovada em 28 de janeiro de 2016

Comissão Examinadora:

Prof. Carlos Eduardo Gomes Ribeiro (D.Sc., Eng. Materiais) – IFES

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph.D., Eng. Mecânica) – UENF

Prof. José Nilson França de Holanda (D.Sc., Eng. Materiais) - UENF

Prof. Rubén J. Sánchez Rodriguez (D.Sc., Polímeros) – UENF (Orientador)

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”
Marthin Luther King

Dedico ao meu Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela força e capacidade, a minha mãe pelo incentivo, ao meu irmão, e In Memoriam de meu pai que me viu iniciar no Mestrado, mas partiu para o colo do Senhor no decorrer da caminhada. Agradeço a todos os meus amigos.

Agradeço a todos os amigos do Lamav, do Ifes e da Multivix.

Agradeço aos técnicos do Lamav por toda ajuda.

Agradeço ao professor Carlos Eduardo por toda ajuda, incentivo e pelos testes realizados.

Agradeço ao professor Rubén pela confiança, oportunidade e incentivo no trabalho.

Agradeço ao professor Eduardo e José Nilson pela presença na banca.

Agradeço à Universidade Estadual Norte Fluminense, ao Instituto Federal do Espírito Santo e ao Centro de Tecnologia Mineral do Espírito Santo.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Objetivos Gerais.....	02
1.2 Objetivos Específicos	03
1.3 Justificativa.....	03
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 Materiais Industrializados a Base de Polímeros.....	05
2.2 Rocha Artificial	07
2.2.1 Moldagem de mármore artificiais industrializados com o uso de vácuo.....	13
2.3 Utilização de Resíduo de Mármore Calcítico e de Resina Epoxídica na Produção de Mármore Artificiais	15
2.3.1 Calcita	15
2.3.3 Resina epóxi	17
2.4 Desenvolvimento Sustentável na Indústria de Rochas Ornamentais.....	22
2.4.1 Resíduos da indústria de mármore	23
2.5 Caracterização Tecnológica	27
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Materiais	30
3.2 Caracterização das Matérias Primas	31
3.2.1 Distribuição do tamanho das partículas	31
3.2.2 Caracterização mecânica do mármore calcítico e do sistema epoxídico DGEBA/TEPA	32
3.3 Produção das Placas de Mármore Artificial.....	33
3.4 Caracterização das Placas de Mármore Artificial.....	36

3.4.1 Propriedades físico-mecânicas das placas de mármore artificial.....	36
3.4.1.1 Densidade, absorção de água e porosidade aparente	36
3.4.1.2 Resistência à compressão.....	37
3.4.1.3 Resistência à flexão em três pontos	38
3.4.1.4 Desgaste abrasivo	39
3.4.1.5 Análise Termogravimétrica- TG	40
3.4.1.6 Análise dinâmico mecânico (DMA)	41
3.4.1.7 Ensaio de microdureza Vickers	42
3.4.1.8 Ensaio de resistência ao impacto de corpo duro	43
3.4.1.9 Microestrutura.....	44
3.5 Avaliação da influência do teor de carga no mármore artificial	44
3.6 Avaliação mecânica do mármore comercial artificial.....	47
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Propriedades das Matérias- primas	48
4.1.1 Propriedades do resíduo de mármore calcítico.....	48
4.1.2 Propriedades do sistema epoxídico DGEBA/TEPA	51
4.2 Propriedades das Placas de Mármore Artificial.....	54
4.2.1 Propriedades físicas	54
4.2.2 Propriedades mecânicas.....	56
4.2.3 Desgaste abrasivo	61
4.2.4 Determinação do conteúdo calcítico (TGA), propriedades térmicas	62
4.2.5 Análise dinâmico mecânica- DMA	64
4.2.6 Teste de microdureza Vickers.....	67
4.2.7 Resistência ao impacto de corpo duro.....	69
4.2.8 Microestrutura do mármore artificial produzido	70
4.3 Avaliação do Teor de Carga na formulação	72
4.3.1 Análise dinâmico mecânica- DMA	78
4.3.2 Microestrutura do mármore artificial produzido com diferentes formulações	80
4.4 Flexão em três pontos da superfície de quartzo artificial comercial	84
4.4.1 Microestrutura do material comercial	86

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO	89
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Importações brasileiras acumuladas de materiais rochosos artificiais no período 2012-2014 (Abirochas, 2015)	11
Figura 2 (a, b). Ilustração do processo de vibro compressão à vácuo (8a: Golden Edge, 2015; 8b: Caesarstone, 2014).....	14
Figura 3. Estrutura molecular da resina epóxi	17
Figura 4. Estrutura química da resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Silva, 2009)	18
Figura 5. Cadeia estrutura da TEPA (Pittiman et al, 1997)	19
Figura 6. Rede entrecruzada da DGEBA com amina TEPA (Amaral, 2009).....	20
Figura 7. Exemplificação do processo de beneficiamento de mármore e granitos (Adaptado de Gonçalves, 2000).....	26
Figura 8 (a, b)- Foto do resíduo de mármore calcítico- (a) resíduo em forma de casqueiro; (b) resíduo britado e separado em três faixas granulométricas	30
Figura 9. Maquinário para fabricação das placas de mármore	35
Figura 10. Placa de mármore artificial produzido	35
Figura 11. Modelo de ensaio de compressão em corpo de prova com poros (Oliveira <i>et al.</i> , 2014)	38
Figura 12. - Equipamento universal EMIC modelo DL10000	39
Figura 13. Equipamento de desgaste abrasivo do tipo Amsler (Costa <i>et al.</i> , 2014)	40
Figura 14. Equipamento TGA-Q5000 TA Instruments.....	41
Figura 15. DMA Q800 TA Instruments - (a) maquinário completo; (b) ampliação do sistema de garras para os ensaios de DMA.....	42
Figura 16. (a) Base piramidal, (b) angulação entre as fases opostas, (c) morfologia de indentação Vickers em uma resina epóxi (Low et al. 1998)	43
Figura 17. Teste de impacto de corpo duro.....	43
Figura 18. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à compressão para o mármore calcítico	50
Figura 19. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para mármore calcítico	51
Figura 20. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à compressão para resina epoxídica DGEBA/TEPA	52

Figura 21. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para resina epoxídica DGEBA/TEPA	54
Figura 22. Intervalo de confiança para a média dos testes de flexão em três pontos (média \pm erro padrão).....	57
Figura 23. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica	58
Figura 24. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à compressão para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica	60
Figura 25. Intervalo de confiança para a média dos testes de compressão (média \pm erro padrão).....	61
Figura 26. Resultados de termogravimetria para mármore calcítico (MC), resina epóxi (RE) e mármore artificiais produzidos (M).....	63
Figura 27. Análise da resina (1Aq) e (2Aq) em processo de DMA	65
Figura 28. Resultado de DMA para mármore calcítico, resina epóxi e mármore artificial produzido	65
Figura 29. Tan Delta para mármore calcítico, resina epóxi e o mármore artificial produzido	66
Figura 30. Intervalo de confiança para a média de dureza para mármore calcítico, resina epóxi e mármore artificial produzido (média \pm erro padrão)	69
Figura 31 (a, b, c, d). Micrografia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do mármore artificial produzido com aumentos de 80x (a), 120x (b), 140x (c) e 2400x (d)	71
Figura 32(a, b, c, d). Micrografia eletrônica de varredura das superfícies polidas do mármore artificial produzido com aumentos de 140x (a), 120x (b), 200x (c) e 600x (d)	72
Figura 33. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido na proporção de 80% carga e 20% resina em peso.....	75
Figura 34. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido na proporção de 70% carga e 30% resina em peso.....	76
Figura 35. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido na proporção de 60% carga e 40% resina em peso.....	77

Figura 36. Intervalo de confiança para a média resistência à flexão para as matérias-primas e mármore artificial produzido sem vácuo e sem compactação (média ± erro padrão)	78
Figura 37. Resultados de DMA para avaliação do quantitativo de carga de mármore calcítico	79
Figura 38 (a, b, c, d, e). Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial produzido na proporção de 60% resíduo e 40% resina epóxi sem ação do vácuo e compactação com aumentos de 200x (a), 400x (b), 400x (c), 1000x (d) e 2000x (e)	81
Figura 39 (a, b, c, d). Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial produzido na proporção de 70% resíduo e 30% resina epóxi sem ação do vácuo e compactação com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 2000x (c) e 4000x (d)	82
Figura 40 (a, b, c, d). Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial produzido na proporção de 80% resíduo e 20% resina epóxi sem ação do vácuo e compactação com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 1000x (c) e 2000x (d)	83
Figura 41. Material rochoso artificial da empresa Technistone	84
Figura 42. Valores de resistência à flexão para o mármore artificial comercial Technistone	85
Figura 43 (a, b, c, d). Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial comercial amarelo com grãos de quartzo com aumentos de 200x (a), 400x (b), 200x (c) e 1000x (d)	86
Figura 44 (a, b, c, d). Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial comercial vermelho com grãos de quartzo com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 1000x (c) e 2000x (d)	87
Figura 45 (a, b, c, d). Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial comercial preto com grãos de quartzo com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 1000x, (c) e 2000x (d)	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas avaliadas por outros pesquisadores de rochas artificiais.....	12
Tabela 2. Propriedades físicas e mecânicas registradas em diferentes níveis de vácuo (Lee et al, 2008).....	14
Tabela 3. Valores padronizados pela ASTM C 503 para mármore calcítico natural	16
Tabela 4. Propriedades da resina DGEBA (Silva, 2009).....	18
Tabela 5. Ensaio recomendados para caracterização de mármore e granitos ornamentais (Vidal et al., 1999).....	28
Tabela 6. Parâmetros tecnológicos de referência para rochas ornamentais (Chiodi Filho; Rodriguez, 2009).....	29
Tabela 7. Distribuição granulométrica das partículas de mármore calcita para serem utilizados nas placas de mármore artificial.....	32
Tabela 8. Composições do mármore artificial produzido sem ação do vácuo e da compactação.....	45
Tabela 9. Valores de resistência à compressão para o mármore calcítico (média ± erro padrão)	48
Tabela 10. Valores de resistência à flexão para o mármore calcítico (média ± erro padrão)	50
Tabela 11. Valores de resistência à compressão para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA (média ± erro padrão).....	51
Tabela 12. Valores de resistência à flexão para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA (média ± erro padrão).....	53
Tabela 13. Valores dos ensaios físicos para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica (média ± erro padrão).....	54
Tabela 14. Valores de resistência à flexão para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica (média ± erro padrão).....	56
Tabela 15. Valores de resistência à compressão para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica (média ± erro padrão).....	59
Tabela 16. Valores de desgaste abrasivo do tipo Amsler para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica.....	62
Tabela 17. Valores de microdureza Vickers (média ± erro padrão)	67

Tabela 18. Valores de Impacto de corpo duro.....	70
Tabela 19. Valores de resistência à flexão para diferentes composições (média \pm erro padrão).....	73
Tabela 20. Valores de resistência à flexão para superfície de quartzo artificial	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais

ASTM - American Society for Testing and Materials

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

DGEBA - Diglicidil éter de bisfenol A

DMA - Análise Dinâmico Mecânica

E' - Módulo de Armazenamento

EN – Norma Européia

GPa – Giga Pascal

IFES – Instituto Federal do Espírito Santo

LAMAV - Laboratório de Materiais Avançados

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mm Hg – Milímetros de mercúrio

MPa – Mega Pascal

NBR - Norma Brasileira

Tg- Transição vítrea (temperatura)

RTM- Moldagem por transferência de resina

TGA - Análise Termogravimétrica

TEPA - Tetraetilenopentamina

UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

UNE-E - Norma Técnica Espanhola

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MÁRMORE ARTIFICIAL PRODUZIDO A PARTIR DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE MÁRMORE CALCÍCIO E RESINA EPOXÍDICA

Fernanda Souza Silva

28 de Janeiro de 2016

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

A incorporação de resíduo de mármore calcítico a uma matriz de resina epóxi para a produção de rocha artificial pode representar uma metodologia técnico-econômico e ecologicamente viável, reduzindo o quantitativo de resíduo a ser descartado no ambiente, além de agregar valor econômico ao resíduo. Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas e físicas de um mármore artificial produzido. Além disso, foi avaliada a influência do teor de carga nas propriedades mecânicas, sendo produzidos corpos de prova sem a ação do vácuo e da compactação em três diferentes proporções: 80% resíduo e 20% resina; 70% resíduo e 30% resina; e 60% resíduo e 40% resina epóxi. Tais corpos foram submetidos a ensaios de flexão em três pontos e análise dinâmico mecânico. Também foram preparadas placas de mármore sob a metodologia de vibro compressão a vácuo na proporção de 80% resíduo e 20% resina epoxídica em equipamento apropriado. Em seguida foram preparados corpos de prova para ensaios físicos, mecânicos e térmicos: densidade, absorção de água, porosidade, resistência à compressão, resistência à flexão, desgaste abrasivo, análise termogravimétrica, análise dinâmico mecânica, microdureza Vickers e impacto de corpo duro. Os materiais foram processados durante a produção sob pressão de compactação de 0,5 MPa, durante 20 minutos a 90 °C. Um mármore artificial com resistência máxima à flexão de 31,8MPa, resistência máxima à compressão de 85,2MPa, absorção de água abaixo de 0,05% e uma adesão satisfatória entre carga e resina foi obtido para os materiais produzidos com 80% em peso de partículas de mármore sob a metodologia de vibro compressão a vácuo.

Abstract of Dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master's Degree in Materials Engineering and Science.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF AN ARTIFICIAL MARBLE PRODUCED FROM THE USE OF CALCITE MARBLE WASTE AND EPOXY RESIN.

Fernanda Souza Silva

January 28, 2016

Advisor: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

The incorporation of calcite marble waste to an epoxy resin matrix for the production of artificial marble can represent a technical-economical and ecologically feasible methods, reducing the amount of residue to be discarded in the environment, and add economic value to the. This study aimed to evaluate the mechanical and physical properties of an artificial marble made the basis of calcite marble waste and epoxy resin. Furthermore, the influence of the filler content was evaluated in the mechanical properties, test specimens being produced without the action of the vacuum and compression in three different proportions: 80% waste and 20% resin; 70% waste to 30% resin; and 60% waste and 40% epoxy resin. Such bodies were subjected to flexural tests on three points and dynamic mechanical analysis. Marble plates were also prepared in the method of vacuum vibro compression in ratio of 80% waste and 20% epoxy resin in suitable equipment. They were then cut specimens for physical, mechanical and thermal tests: density, water absorption, porosity, compressive strength, flexural strength, wear resistance, thermal analysis, dynamic mechanical analysis, microhardness and hard body impact. The materials were processed during production under 0.5MPa compaction pressure, for 20 minutes at 90°C. Artificial marble with a maximum flexural strength of 31,8MPa, maximum compressive strength of 85,2MPa, water absorption below 0.05% and a satisfactory adhesion between loading and resin were obtained for the materials produced with 80% by weight of marble particles the action of the vacuum vibro compression.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a extração de rochas ornamentais como o mármore e o granito registrou um aumento significativo. Tal aumento ocorreu, principalmente, em virtude da utilização desses materiais em obras na construção civil e também para a exportação. A produção brasileira destes materiais durante o ano de 2013, de acordo com dados do ABIROCHAS, obteve um novo máximo histórico de 10,5 milhões de toneladas (Montani, 2014).

Grande parte das atividades industriais emite resíduos, os quais, em diversas situações, são considerados poluentes ou podem causar algum prejuízo ambiental. Assim, pesquisas que reutilizem os resíduos e agreguem valor econômico aos mesmos são de grande valia na atualidade.

No setor de rochas, durante o processo de extração e desdobramento de blocos de rochas para a produção de chapas, um volume expressivo de resíduo é gerado, exigindo maiores espaços para depósito a cada dia (Souza *et al.*, 2009).

Perdas provenientes de sobras e quebras de peças, popularmente conhecidas como retalhos de rocha, chegam a atingir uma perda de 10 a 20%. Tais retalhos muitas vezes são depositados no pátio da empresa ou em algum outro lugar, gerando custos e impactos visuais (Ferreira, 2009).

Vale destacar que movimentos relacionados com a preocupação ambiental neste âmbito surgiram somente no final do século XX, no qual a reciclagem passa a ser utilizada como um fator prolongador da vida dos recursos não renováveis (Medina, 2006).

Neste contexto, visando atender as exigências impostas pelas legislações do meio-ambiente, surgiram os desenvolvimentos de novos materiais, em especial na linha de compósitos poliméricos, gerando os produtos conhecidos por granitos ou mármore artificiais a partir de resíduos de rochas e resina (Molinari, 2007; Caesarstone, 2014).

Empresas renomadas afirmam que o mármore artificial possui qualidades consideráveis, fato que justifica a boa aceitação no mercado consumidor. Dentre as vantagens destaca-se o fato de ser um material maciço, impermeável, não permite a formação de manchas, uma vez que não há a penetração de líquidos no material, permanecendo apenas na superfície. Isso acontece em virtude da resina utilizada no

processo de fabricação proporcionar a aderência entre as partículas da rocha e também realizar a penetração entre os interstícios, eliminando a porosidade que naturalmente existiria nas rochas (Caesarstone, 2014; Breton Company, 2014).

Vários produtores de rochas artificiais detalham vantagens deste produto, como as características técnicas comparativas das rochas naturais com as artificiais, CAESARSTONE (2014) apresenta propriedades das rochas artificiais, como: resultados de resistência à flexão tendo uma superioridade em relação aos mármore calcíticos naturais de 600% aproximadamente; já para os valores de resistência à compressão, uma superioridade de 400% em relação a matéria prima (mármore calcita); e apenas 0,02% como porcentagem de absorção de água.

Embora o Brasil possua um número expressivo de reservas de rochas ornamentais e de grande valia econômica, a indústria brasileira mostra-se deficiente tecnologicamente se comparada com outros países produtores de rocha artificial, já que são pequenas as preocupações em reduzir os desperdícios com os materiais e recuperá-los de alguma forma (Machado *et al.*, 2002).

Desta forma, o aproveitamento dos resíduos de rochas ornamentais para o desenvolvimento de rochas artificiais ou mármore artificial pode ser técnico-econômico e ecologicamente viável, podendo minimizar o volume de resíduo a ser descartado no ambiente, além de incorporar valor econômico ao resíduo e possibilitar a geração de novos empregos.

1.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar um mármore artificial produzido a partir de um resíduo da indústria do mármore e uma resina epoxídica visando obter um material nacional oferecendo uma alternativa econômica e ecológica para o aproveitamento do resíduo gerado na indústria de rochas ornamentais.

1.2 Objetivos Específicos

- Produzir placas de mármore artificial a partir de resíduo de mármore calcítico e a resina epoxídica DGEBA;

- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos mármore artificiais produzidos tais como: composição, densidade, absorção de água, porosidade, estabilidade térmica, tensão de ruptura à compressão, tensão de ruptura à flexão, módulo de armazenamento e amortecimento, desgaste abrasivo, resistência ao impacto de corpo duro e microdureza Vickers;

- Analisar o efeito do teor de carga e das variáveis pressão e vácuo sobre as propriedades mecânicas e térmicas do mármore artificial, objeto de estudo desta pesquisa.

1.3 Justificativa

Os materiais com resina epoxídica são amplamente utilizados na engenharia em virtude de suas propriedades mecânica, física e química, fato que justifica a sua versatilidade de uso e manuseio (Amaral, 2009).

A utilização de resíduos na formação de compósitos e concretos poliméricos em que a incorporação de resíduos é superior aos 70% em peso, representa uma tendência mundial que está ampliando continuamente e também contempla a minimização dos custos, acarretando melhorias ambientais e econômicas (Souza *et al.*, 2009).

Ainda vale lembrar, que a enorme quantidade de resíduos proveniente da indústria de rochas ornamentais necessita de um destino ambientalmente correto e que agregue valor econômico. Assim a utilização racional destes resíduos vem de encontro às crescentes preocupações ambientais com esta área industrial, ao mesmo tempo em que economiza recursos naturais (Molinari, 2007).

Segundo o informativo ABIROCHAS 01/2015, a produção brasileira de lavra durante o ano de 2014 foi estimada em 10,13 milhões t, das quais 64% atribuídas à região Sudeste. Deste montante de lavra, há uma perda aproximada de 25% do produto como resíduo.

Vale destacar que o estudo das características do resíduo e do produto a ser

formado, visa contribuir para futura regulamentação tecnológica, além de auxiliar órgãos ambientais a exigirem destinações adequadas dos resíduos gerados pelo setor de mármore e granitos.

Mesmo o Brasil tendo condições favoráveis para a produção de rochas artificiais, outros países produtores de rochas ornamentais representam uma tecnologia superior e já produzem e exportam pedras artificiais para o Brasil (pedra artificial, 2014).

Segundo o informativo ABIROCHAS 12/2014, as importações de materiais rochosos artificiais (mármore artificial) continuaram próximas daquelas de materiais naturais e, ao contrário destas, tiveram um incremento significativo no volume físico (+31,42%). Os materiais artificiais registraram assim importações de USD 43,9 milhões e 48,1 mil toneladas. Seu preço médio (USD 890,8/t) continua também superior ao dos materiais naturais também importados (USD 705,8/t).

Assim, estudos que visem à nacionalização destes produtos são de grande valia para que os mesmos possam ter valores mais acessíveis e beneficiar a população brasileira.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Industrializados a Base de Polímeros

Para a formação de um material artificial é necessário que exista afinidade entre os materiais que serão conjugados, por isso é fundamental conhecer as características físicas e químicas dos materiais envolvidos. Uma boa adesão entre os materiais resulta em boas propriedades mecânicas. Tal adesão está diretamente relacionada com as propriedades químicas das cargas, com as conformações moleculares e constituição química da resina. Caso haja divergências entre os sistemas envolvidos, surgirão, provavelmente, vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material (Rabello, 2007).

As frações volumétricas e mássicas das partículas também devem ser estudadas, já que existe uma faixa mínima e máxima que acarreta influência no reforço. O aumento do reforço promove as propriedades mecânicas, no entanto, um quantitativo alto de reforço pode acarretar em aglomerados de partículas, e conseqüentemente, baixa dispersão da resina (Murkherjee e Satyanarayana, 1984; Santos, 2007).

Os polímeros, geralmente, são os mais utilizados como componente matricial por apresentarem características como baixa densidade, inércia química e fácil moldagem (Silva, 2003).

Os polímeros utilizados em materiais artificiais são tanto termoplásticos como termorrígidos. Quando aquecidos, tais materiais retratam comportamentos diferenciados (Nascimento, 2009). Os termoplásticos por se tornarem fluidos com o aumento da temperatura e posteriormente se solidificarem com o decréscimo da mesma, são capazes de serem moldadas várias vezes. Já nos termorrígidos, ocorre o cruzamento das ligações entre as cadeias moleculares, e o comportamento semelhante não ocorre (Cantwell e Morton, 1991).

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70, os materiais poliméricos apresentaram preços elevadíssimos. Para diminuir os custos de produção, os fabricantes inovaram com um procedimento de viabilização econômica: a utilização de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas. Dentre as cargas utilizadas encontram-se: calcário (calcita, dolomita), filito, mica (muscovita,

flogopita, biotita), sílica (quartzo, zeólita) e outros minerais. O uso dessas conjugações de minerais com polímeros tem como finalidade o de reduzir custos e de proporcionar melhorias às características físicas e químicas dos materiais industriais (Souza *et al.*, 2009).

Vale destacar que alguns fatores influenciam nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos reforçados por partículas, como tamanho da partícula, distribuição de tamanho das partículas, da fração volumétrica destas partículas nos materiais industrializados. Menores tamanhos de partícula têm elevado valor de tenacidade à fratura. Geralmente, para os materiais fortalecidos por dispersão, as partículas são normalmente menores. As interações partícula-resina proporcionam o fortalecimento em nível atômico ou molecular (Levy Neto e Pardini, 2006).

As cargas normalmente reduzem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, reduzindo a resistência à fadiga. As cargas também melhoram a estabilidade dimensional e diminuem a retração no resfriamento ou na cura. O uso da carga deve ser concebido como um componente de um material industrial e não como um simples aditivo de polímero (Rabello, 2007).

Alguns critérios para avaliar as características são utilizados para selecionar os materiais como carga, cita-se como exemplo: pureza química, razão de aspecto, dimensão e distribuição de tamanhos, natureza química da superfície, abrasividade, custos, e demais características (Rabello, 2007).

Com o avanço nas pesquisas, foi descoberto que com a adição de cargas corretas em concentrações adequadas, consegue-se obter significativas alterações nas propriedades dos materiais. As cargas minerais podem ser utilizadas em misturas para formar os materiais com os mais variados tipos de polímeros. Isto ocorre a fim de baratear custos e, principalmente, agregar melhorias às características físicas e químicas das peças fabricadas (Souza *et al.*, 2009).

Como exemplo de cargas minerais, as mais utilizadas são carbonatos, argilas, talcos e outros silicatos (Ramakrishna *et al.*, 2006). Além de ser condicionada a fatores técnicos, a escolha do reforço mineral ou carga deverá considerar se o uso do material escolhido é viável economicamente e estrategicamente. O custo final do produto, condições de pagamento, qualidade dos serviços de venda, capacidade de produção e prazo de entrega estão embutidos nos critérios econômicos. Estratégias também devem ser estabelecidas para garantir a continuidade e estabilidade do

projeto com qualidade reconhecida.

A rocha artificial ou mármore sintético é um concreto polimérico. Tal rocha se encaixa nesta definição em virtude de ser um formado por agregados minerais mais ligante (Resina como ligante, 2014). Os componentes não poliméricos constituem 70% ou mais do material final (Ribeiro, 2011). Na indústria de mármore artificial faz uso do carbonato de cálcio de rochas calcárias, pó de mármore, pedras de diferentes granulometrias e resinas ligantes para a produção de placas artificiais (Pereira, 2006).

Define-se concreto polimérico como um material industrial no qual os materiais poliméricos, no caso, as resinas, são utilizados para realizar as ligações entre os agregados (resíduos de rocha) de forma semelhante ao uso do cimento portland. No entanto, no concreto polimérico onde as partículas que constituem a fase majoritária estão ligadas entre si pela fase polimérica, não se faz uso da hidratação como o que ocorre no cimento portland (Lintz, 2003).

2.2 Rocha Artificial

As rochas artificiais têm demonstrado um alto valor de mercado e também uma demanda cada vez maior nos últimos tempos. Durante o ano de 2014, houve uma importação deste tipo de material em aproximadamente 60 mil toneladas, o equivalente a aproximadamente 55 milhões de dólares, ainda com variação positiva em relação ao ano de 2013 (Abirochas, 2015). Normalmente nomeada como rocha industrializada, é formada por 95% de agregados naturais, ou seja, é praticamente um material natural. Os agregados que formam a rocha artificial podem ser compostos por pedaços de mármore, granito triturado, areia de quartzo e também, cristais de vidro, que são agregados com agentes aglutinantes, como a resina epóxi (Pedra artificial, 2014; EN 14.618, 2011). Tais rochas artificiais representam uma excelente alternativa para incluir partículas rochosas residuais provenientes dos resíduos.

A Norma Européia EN 14.618 (2011) classifica as rochas artificiais como sendo um produto industrial, confeccionado a partir de uma mistura de agregados de inúmeros tamanhos e naturezas (normalmente a partir de rochas naturais), às vezes, misturada com outros materiais compatíveis, aditivos e aglutinantes. Vale destacar

que segundo a norma, os aglomerantes utilizados podem ser cimentos hidráulicos, resinas poliméricas ou até mesmo a mistura destes componentes, considerando que o processo de consolidação do material seja irreversível, ou seja, um termofixo.

Observando o cenário socioeconômico, é possível perceber que as indústrias do setor mineral buscam atender as legislações ambientais, e entre os desenvolvimentos neste sentido aprimorou-se a confecção de novos materiais, em especial na linha de compósitos, formando os produtos conhecidos por granito ou mármore artificiais (Caesarstone, 2014).

As primeiras peças produzidas com este material eclodiram no mercado há cerca de duas décadas. Este novo compósito demonstrava características superiores à do mármore natural (Fibercenter, 2014). Em virtude de não porosas e apresentarem baixa absorção de água, as chapas de mármore artificial apresentam propriedades superiores às de rochas naturais (Lee *et al.*, 2002).

Além disso, o granito artificial, segundo as empresas renomadas, possui uma boa aceitação no mercado em função das qualidades desenvolvidas, que dentre elas destaca-se o fato de ser um material maciço, impermeável, não permite a formação de manchas já que não permite a entrada de líquidos, mantendo-os somente sobre a superfície. Isso porque a resina utilizada em processos de fabricação realiza tanto a aderência entre as partículas da rocha quanto realiza a penetração entre os seus interstícios, eliminando a porosidade natural da rocha (Molinari, 2007). O mármore artificial também possui diversos benefícios como excelentes resistências ao intemperismo e ao lascamento. Há ainda que destacar que tal material apresenta facilidade de colar, polir e reparar (Resina como ligante, 2014).

Vale relembrar que dentre os tipos de rochas artificiais produzidas, há destaque para as três linhas de produção: a produzida através de partículas de mármore e resina de poliéster, comumente chamada de “mármore composto”; a de produção baseada em cristais de vidro, denominada como “superfície cristalizada de vidro”; e a formada através de agregados de quartzo e granito triturado, popularmente denominado como “superfície de quartzo” (Pedra artificial, 2014). A natureza da carga e tamanho da granulometria são determinantes para determinar a aparência e propriedades físico-mecânicas do mármore artificial a ser produzido (Breton Company, 2014).

As chapas de mármore artificiais obtidas através da vibro compressão a

vácuo podem ser submetidas às etapas tradicionais de processamento das rochas como retificação, corte e polimento (Ribeiro, 2011). O fabricante Alicante (2015) utiliza este processo de fabricação, obtendo sua finalização em chapas de 124 cm x 303 cm e 126 cm x 306 cm. Tal empresa aproveita as partículas de mármore dispensadas na natureza e utiliza a resina poliéster, sendo referência no conceito de sustentabilidade, promovendo a utilização consciente dos recursos naturais.

Através do processo de vibro compressão a vácuo, a mistura das partículas de mármore com os materiais aglutinantes, é direcionada para uma forma, transformando-se em blocos homogêneos, e então são submetidos ao processo de cura, onde posteriormente são serrados e polidos, tendo como resultado as chapas de 2 cm de espessura (Mármore composto, 2014). Já a norma EN 14618 (2011) relata que no processo produtivo de mármore artificiais, a etapa de moldagem do produto envolve a compactação da mistura formada por carga e aglomerante em um molde sob a ação de pressão mecânica e/ou vibração, sendo facultativa a etapa de moldagem ocorrer mediante vácuo ou em molde aberto. Não foram citados teores de resina ou agregados como uma recomendação na norma, somente é estabelecido que o produto final enquadre-se dentro dos grupos dos termofixos e que o volume de aglomerante deve ser menor que o dos agregados.

Conforme a Patente do inventor Sakai (2000), a fabricação de rochas artificiais tem como metodologia o método convencional, no qual é baseado na quebra e/ou moagem de pequenas partículas de rochas e posteriormente agregadas com carbonato de cálcio e resina. O inventor Sakai (2000) referencia a Patente Japonesa Nº S61-101,443, que descobriu a técnica de obter uma pedra artificial, no qual é formada pela mistura de pequenas partículas de rocha e resina colocadas no molde sob a ação do vácuo. Tal autor utiliza os métodos de compressão e injeção da mistura para formar os compósitos. Os materiais naturais que formam as rochas naturais são classificados em: primeiramente em partículas finas inorgânicas, com tamanho entre 10 à 70 mesh; já o segundo componente trata-se da micro-partícula com tamanho abaixo de 100 mesh; e com terceiro componente utiliza-se a resina polimérica.

Na patente Nº S61-101,443 ainda é dito que as finas partículas exercem influência na aparência e nas propriedades físicas das pedras artificiais. Tais partículas junto com outros componentes são responsáveis pelo padrão da cor do produto. Já as micropartículas são importantes para preencher os espaços vazios. O

alto volume de micropartículas proporciona baixo brilho da superfície do produto, no entanto alta dureza.

Já na patente US 4,698,010 do inventor Marcello Toncelli (1987), o mesmo publica a produção de blocos por ação de vibração, compressão e vácuo. Os blocos são produzidos com partículas de dimensões de até 200mm isentos de porosidade devido a mistura da massa com a resina ser realizada em atmosfera de baixa pressão. Outras patentes são citadas nesta, como a italiana nº 82540/A/75 que apresenta um processo semelhante, mas limita-se ao tamanho da partícula em até 4mm, delimitando a aparência do material produzido. Em outra patente citada, a nº 85558/A/81, são utilizadas materiais com dimensões maiores, no entanto realiza-se a mudança da mistura para o molde na presença de ar, refletindo em um material com porosidade considerável.

Já em 2010 foi divulgada a patente US 2010/0063193 de Juan Cruz (2010) que relata formulações para a produção de placas de mármore artificial. Tal autor diz que a porcentagem da granulometria depende do efeito visual desejado. São sugeridos teores entre 6 e 20% de resina.

Em relação a valores econômicos, atualmente segundo o informativo ABIROCHAS 12/2014, as importações de materiais rochosos artificiais continuaram próximas daquelas de materiais naturais e, ao contrário destas, tiveram um incremento significativo no volume físico (+31,42%). Os materiais artificiais registraram assim importações de USD 43,9 milhões e 48,1 mil t no mês de setembro do ano de 2014. A Figura 1 apresenta as importações brasileiras acumuladas de materiais rochosos artificiais no período 2012-2014. Seu preço médio (USD 890,8/t) continua também superior ao dos materiais naturais também importados (USD 705,8/t).

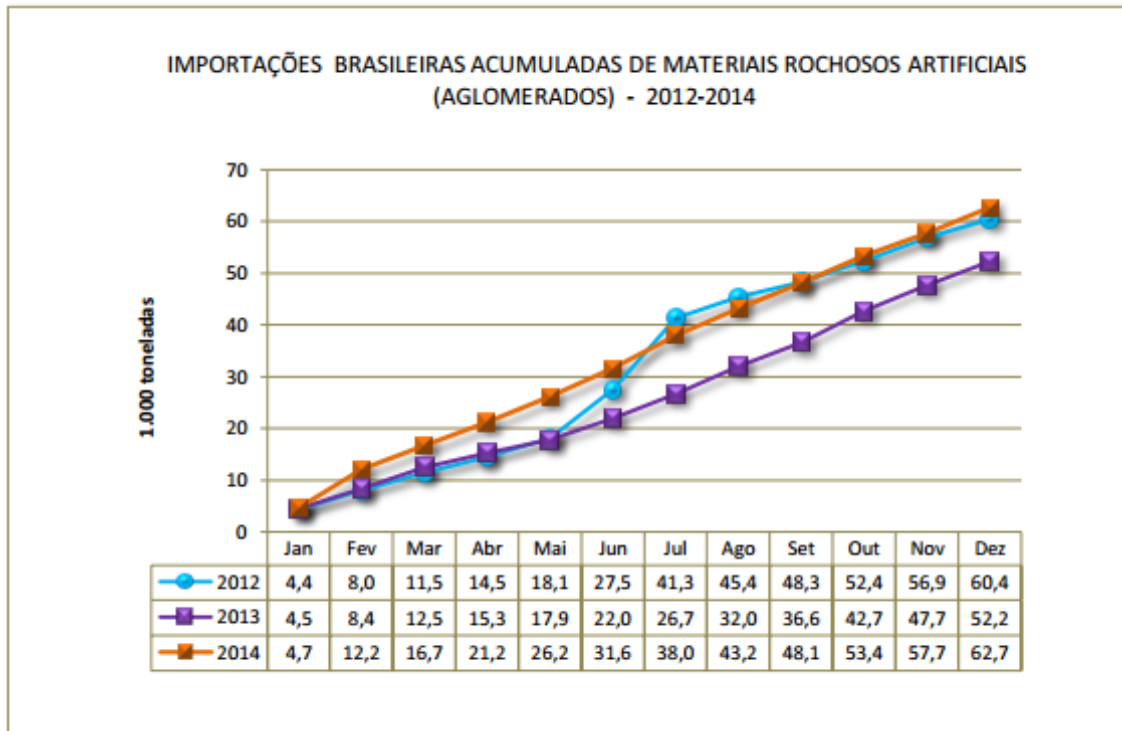


Figura 1- Importações brasileiras acumuladas de materiais rochosos artificiais no período 2012 – 2014 (Abirochas, 2015)

Assim, a nacionalização dos mármore artificiais pode ser de grande importância, por além de apresentarem as vantagens citadas anteriormente, representar também a vantagem econômica já que se trata do aproveitamento de resíduos como matéria prima, além dos benefícios ecológicos.

A Tabela 1 mostra alguns valores de propriedades mecânicas e físicas encontrados por alguns autores em pesquisas de confecção de mármore artificial, como: Borsellino *et al.* (2009) que utilizou como carga o mármore e resina epóxi, no entanto sem ação do vácuo; Lee *et al.* (2008) que fez uso de cargas a base de quartzo e resina poliéster, variando níveis de vácuo e compactação; Ribeiro (2014 a) que utilizou resíduos de mármore com resina poliéster com ação em conjunta de um solvente que prejudicou a forças das ligações químicas; e Ribeiro *et al.* (2014 b,c) que utilizou resíduos de mármore calcítico e resina poliéster. Na tabela também há valores registrados de fabricantes comerciais, como Caesarstone (2014) que produz rochas a base de quartzo; Alicante (2015), que produz materiais a base de partículas de mármore não aproveitados nas pedreiras; e RMC Tradicional (2015), com composição de 95% de carbonato de cálcio e 5% de resina poliéster.

Tabela 1- Propriedades físicas e mecânicas avaliadas por outros pesquisadores de rochas artificiais

Autor	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	Absorção de água (%)	Densidade aparente
Caesarstone (2014)	50,5	215,74	0,02	N.D.
Lee et al. (2008)	27,9 - 52,7	78,70 - 151,30	0,01 - 0,2	2,05 – 2,44
Ribeiro et al.(2014 a)	4,21 ± 0,52	14,17 ± 1,03	3,64 ± 0,36	2,27 ± 0,02
Ribeiro et al. (2014 b,c)	21,5 ± 1,9	77,9 ± 6,1	0,19 ± 0,02	2,27
Alicante (2015)	N.D.	220	0,09 – 0,40	2,40 – 2,50
Borsellino et al. (2009)	10,6 - 22,2	N.D.	0,25	N.D.
S. A (RMC Tradicional, 2015).	13,6 – 17,2	97 - 131	0,09 - 0,32	2,52 – 2,57

N.D.= não determinado

Em ensaios de resistência à compressão, Ribeiro *et al.* (2014 a) registrou valores de 14,17 + 1,03MPa para o mármore artificial produzido em sua pesquisa. Tais valores menores podem ser justificados em virtude de o autor ter encontrado valores de tensão máxima de ruptura para a resina poliéster com solvente de 33,37 ± 11,15MPa. Além disso, vale destacar que o autor utilizou o método de RTM (moldagem por transferência de resina), em que a resina pré-catalisada é inserida para o interior do molde fechado. Tal metodologia é indicada para cargas fibrosas e foi utilizada outra forma de carga pelo autor. Além disso, o solvente utilizado junto a resina poliéster pelos autores promoveu a plastificação da fase polimérica, promovendo um maior espaçamento entre as cadeias de polímeros, fato que dificulta a reticulação e reduz a rigidez, justificando os baixos resultados encontrados. Foi relatado por Gorninski (2002) que a adição de um solvente, no caso um diluente, por exemplo, reduz a resistência de um polímero de forma significativa.

Evoluindo nas pesquisas e na metodologia, Ribeiro *et al.* (2014 b,c) em busca de melhores resultados, utilizou o método de vibro compressão à vácuo em que cargas minerais são misturadas à resina e a massa sofre compactação sob vibração e aplicação de vácuo. O autor utilizou resíduos de mármore calcítico como carga associadas a resina poliéster, obtendo melhores valores de propriedades mecânicas e físicas, conforme descrito na Tabela 1.

Dessa forma, espera-se melhorar os valores de propriedades encontrados por outros autores com este trabalho em virtude das ótimas características que podem ser obtidas do epóxi quando curados, como: dureza, excelente adesão, resistência

química, resistência à corrosão e baixa contração; e também em virtude da utilização da metodologia de vibro compressão à vácuo, em que melhores resultados são obtidos conforme constatação de Ribeiro *et al.* (2014 b,c).

2.2.1 Moldagem de mármore artificiais industrializados com uso do vácuo

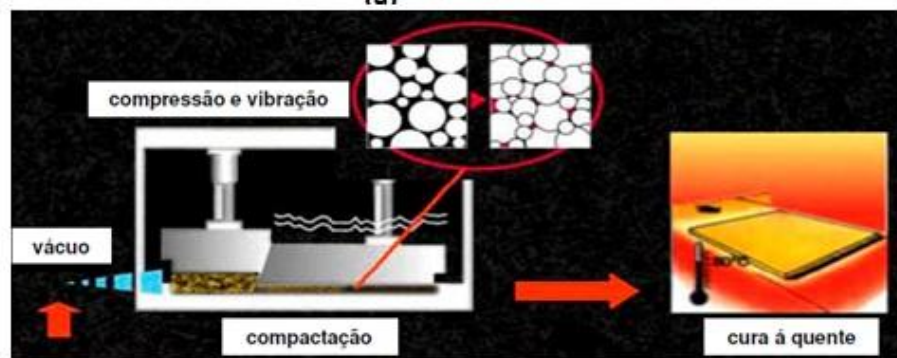
A moldagem a vácuo é um processo semelhante ao processo RTM. No entanto, há uma diferença em relação à moldagem, já que na moldagem a vácuo a mistura com a resina é puxada para o interior do molde, já no processo de RTM a resina é colocada sob pressão. O molde fechado é vedado com borracha, na periferia do mesmo é aplicado o vácuo. O ar contido no interior do molde é retirado possibilitando a entrada da resina (Fibercenter, 2014).

Na metodologia de RTM (transferência de resina), uma resina líquida pré-catalisada é inserida para o interior de um molde fechado, impregnando a pré-forma fibrosa seca depositada dentro do molde. Considerando que o molde foi totalmente preenchido e a fibra saturada pela resina, a mesma passa pelo processo de cura e, posteriormente, o compósito moldado é extraído do molde (Hamidi *et al.*, 2005; Hsiao *et al.*, 2006).

As indústrias não divulgam com frequência, mas existe outro processo utilizado para produzir os compósitos, trata-se da vibro compressão a vácuo, conforme Figura 2 (a, b). Neste método, cargas minerais são misturadas à resina e a massa sofre compactação sob vibração e aplicação de vácuo. Os mármore artificiais são produzidos por esta metodologia (Ribeiro, 2011).



(a)



(b)

Figura 2 (a,b)- Ilustração do processo de vibro compressão à vácuo (8a: Golden Edge, 2015; 8b: Caesarstone 2014).

Lee *et al.* (2008) confeccionou placas de rochas artificiais através do método vibro compressão a vácuo. O autor inferiu com o seu trabalho que mantendo-se a frequência de vibração e a pressão de compactação, taxas reduzidas de pressão eram capazes de aumentar a densidade do material, além de reduzir a densidade do compósito e também melhorar as propriedades mecânicas como resistência à compressão e a flexão. A Tabela 2 demonstra os resultados dos ensaios sob variação do nível de vácuo.

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas registradas em diferentes níveis de vácuo (Lee *et al.*, 2008)

Vácuo (mmHg)	50	100	150	200
Densidade (g/cm ³)	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

Lee e Shin (2002) pesquisaram sob a influência do vácuo, temperatura do molde e taxa de resfriamento durante a confecção de compósitos de fibra de vidro/PET. Os autores observaram que os corpos de prova que não utilizaram vácuo durante a etapa de pré-aquecimento registraram valores aproximados de 1,9% de porosidade, já os corpos de prova produzidos com auxílio de vácuo registraram valores de 0,3-0,4% de porosidade. No ensaio de tração, as amostras que fizeram uso do vácuo durante a produção, também, obtiveram melhores valores de propriedade uma vez que a tensão de tração foi aumentada de 141MPa para 258MPa. Com isso, concluiu-se que o vácuo durante a produção evita a formação de porosidades que prejudicam as propriedades mecânicas.

O vácuo representa um fator importantíssimo na fabricação das placas de materiais artificiais. Isto, porque o vácuo facilita a retirada de ar preso à carga e à massa no processo de moldagem do compósito, abaixando o grau de porosidade da placa após moldagem. Tal fato auxilia na busca do bom desempenho, no qual a porosidade pode prejudicar este fator. Vale considerar que o vácuo ainda favorece a entrada da resina no interior do molde e proporciona um melhor preenchimento do molde, reduzindo possíveis falhas de preenchimento (Ribeiro, 2011).

2.3 Utilização de Resinas Epoxídicas e de Resíduo de Mármore Calcítico na Produção de Mármore Artificiais

2.3.1 Calcita

A calcita (CaCO_3) é a principal representante constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza. É possível encontrar deste mineral de forma extensiva em todos os continentes. Tal produto pode ser extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, sendo desde o Pré-Cambriano até o Holoceno (Sampaio e Almeida, 2008; Wiebeck e Harada, 2005). Vale ressaltar que o Brasil encontra-se entre 4 maiores produtores mundiais de rochas ornamentais (Montani, 2013).

A NBR 6502 (1995) resume mármore como sendo uma rocha metamórfica a partir de calcários ou de outras rochas sedimentares constituídas por carbonato de cálcio ou de magnésio.

A calcita, carga utilizada neste trabalho para a produção de mármore artificial, também é citada na ASTM C 503 “*Standard specification for marble dimension Stone*” (1999), em que há valores padronizados para propriedades físicas e mecânicas, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3- Valores padronizados pela ASTM C 503 para mármore calcítico natural

Valores padronizados pela ASTM C 503 para alguns ensaios em mármore calcítico			
Densidade (Kg/m ³)	Absorção de água (%)	Compressão uniaxial (MPa)	Módulo de ruptura (MPa)
>2.560	≤ 0,4	≥ 131	≥10,34

Os carbonatos também destacam-se por não serem abrasivos, atóxicos, por apresentarem baixa absorção de plastificantes e por possuir cor bastante clara (Ferreira e Nunes, 2007)

O carbonato de cálcio ou calcita natural pode ser obtido comercialmente através de rochas ou minérios de diferentes naturezas, como: o calcário, mármore calcítico ou “chalk” (“*whiting*”), rocha sedimentar de origem calcítico-orgânica (Ciminelli, 1988). Muitas rochas carbonatadas também podem ser usadas em obras de construção civil ou para construção de monumentos (Barcina *et al.*, 1997).

Vale destacar que o carbonato de cálcio possui diversas aplicações, por isso desempenha um papel notório na maioria dos setores da indústria moderna. Por isso, o calcário, em especial o calcítico, representa a rocha carbonatada mais comum. O dolomito e mármore também são notadamente utilizados. Tais rochas carbonatadas são comumente comercializadas em amplitude mundial (Sampaio e Almeida, 2008).

O calcário representa o carbonato de cálcio em seu aspecto natural, proveniente de depósitos calcificados, originalmente sedimentados que posteriormente foram consolidados com o calor e a pressão. Além disso, possuem impurezas e estas contêm teores elevados de ferro e silicatos (Wiebeck e Harada, 2005).

O carbonato pode existir em três formas alotrópicas: aragonite, calcita e vaterita. No entanto, a calcita possui maior importância. A calcita destaca-se pelas suas características, ou seja, é um cristal romboédrico, com densidade de 2,7 g/cm³, dureza Mohs 3 e pH entre 9 e 10. Há depósitos comerciais em todo o mundo com

diferentes graus de pureza, diferenças por tamanho e gênese (Rothon, 1995).

A calcita também é constituinte do mármore, que é um calcário metamórfico. Através de fatores como, altas pressões e temperaturas, a calcita original (ou aragonite) sofre o processo de recristalização, transformando-se em uma rocha de grãos grosseiros, apresentando dureza mais elevada que o giz (Rothon, 1995).

2.3.3 Resina epóxi

O termo epóxi vem do grego “Ep” (sobre ou entre) e do inglês “Oxi” (oxigênio). Ou seja, o termo refere-se a um grupo químico constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (Ratna, 2009). A Figura 3 representa a estrutura molecular das resinas epoxidicas.

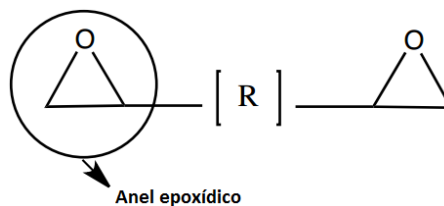


Figura 3- Estrutura molecular da resina epóxi

O composto 2,2-bis (4-(2,3-epoxipropil) fenil propano, conhecido como éter diglicidil de bisfenol A, DGEBA, é o produto da reação de um mol de 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano (bisfenol A, BPA) com dois mols de epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxiopropano) (Un-Jun *et al.*, 2007). As resinas epóxi à base de bisfenol A são derivadas da reação de epicloridrina e bisfenol A. Estas também são as mais comumente utilizadas em função da versatilidade e ao menor custo (Alves, 2006; Ratna, 2009). A epicloridrina condensada, o DGEBA, é um líquido incolor e insolúvel em água (0,5 mg/l a 200C) (Dow, 2006).

O DGEBA e seus oligômeros são os produtos presentes em maior quantidade nas resinas epóxis. Em resinas líquidas, representam 80% de sua composição (Un-Jun *et al.*, 2007).

Na estrutura química (Figura 4) da resina DGEBA, os grupos epóxi (carbono-oxigênio-carbono) das extremidades são os responsáveis pela denominação da resina. A letra n indica o número de repetições da sequência entre parênteses, que

em geral varia de 0 a 25.

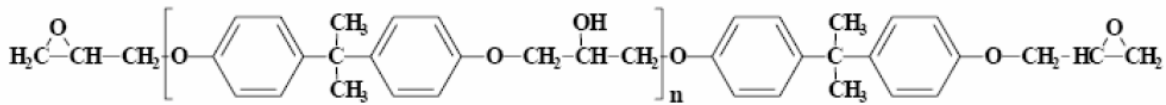


Figura 4- Estrutura química da resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Silva, 2009)

O peso equivalente das resinas epoxídicas (EEW) é utilizado para o cálculo estequiométrico da relação resina e endurecedor, ou seja, o EEW é o peso molar da resina dividido pelo número de anéis de epóxi. Também pode ser definido como o peso da resina em gramas que contém um equivalente grama de epóxi. Utiliza-se este parâmetro para o cálculo da proporção do agente de cura (Silva, 2009).

A resina DGEBA (Tabela 4) líquida é amplamente utilizada para várias finalidades devido a sua versatilidade e baixo custo.

Tabela 4- Propriedades da resina DGEBA (Silva, 2009).

Propriedades da resina DGEBA	
Peso equivalente em epóxi (EEW)	182-192 g.eq
Viscosidade à 25°C (cPs)	11000-14000
Conteúdo de água (ppm) Máx.	700
Densidade g/ml	1,05-1,15

As resinas epóxi necessitam passar pelo processo de cura para possuir características de um sistema termorrígido (González *et al.*, 2007). Os parâmetros da formulação podem ser alterados de acordo com a necessidade de utilização do material. Geralmente na definição dos parâmetros incluem-se a seleção do agente de cura, a utilização da proporção de resina/agente de cura e o processo de cura a ser definido (Garcia *et al.*, 2007).

A resina epóxi representa um tipo especial de poliéster inicialmente sintetizado como oligômero. A capacidade de o anel epóxi formar ligações cruzadas com uma variada gama de substratos acarreta a formação de uma rede tridimensional, compondo um material insolúvel e infusível, ou seja, um material termorrígido (Westrupp, 2008).

Há um grande interesse no uso das resinas epoxídicas em função da variedade de reações químicas de cura que podem ser utilizadas e devido as diferentes propriedades que podem ser obtidas. Além disso, o conhecimento químico presente no processo possibilita a cura da resina em uma grande variedade de temperaturas e o controle do grau de entrelaçamento ou reticulação. (Mayti *et al.*, 2007).

Dependendo da estrutura química do agente de cura e das condições de cura, é possível conseguir estruturas epoxídicas com boa resistência química, propriedades mecânicas variadas, grande força adesiva, ótima resistência ao calor e alto isolamento elétrico (Mayti *et al.*, 2007; Un-Jun *et al.*, 2007).

Dentre os agentes de cura, as aminas alifáticas destacam-se por apresentar baixo custo, boa resistência química e rápida cura à temperatura ambiente. Como exemplo de aminas, há a etilenodiamina (EDA), o dietilenotriamina (DETA), o trietilenotetramina (TETA) e o tetraetilenopentamina (TEPA) (Alves, 2006).

A Figura 5 mostra a estrutura química da amina TEPA que será utilizada nesta pesquisa.

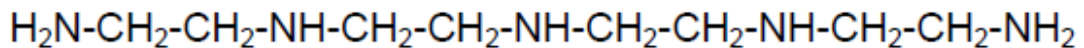


Figura 5- Cadeia estrutural da TEPA (Pittiman *et al.*, 1997)

O uso da amina no sistema epoxídico pode melhorar as características relativas a desempenho do material, uma vez que a amina TEPA atua como um agente de cura e age como um comonômero junto a resina epóxi formando uma rede tridimensional com excelentes propriedades termomecânicas ((Pittiman *et al.*, 1997). Vale lembrar também que a TEPA apresenta alta funcionalidade .

A reação de cura do sistema DGEBA/ aminas alifáticas ocorre através da reação entre os hidrogênios amínicos ativos do endurecedor e o grupo epóxi da resina. Cada grupo amina primária (-NH₂) pode reagir com dois grupos epóxi, já que apresenta dois átomos de hidrogênios ativos ligados ao nitrogênio. A reatividade dos átomos de hidrogênio, na forma de amina primária (-NH₂) e amina secundária (-NH) tendem a ser diferentes, átomos de hidrogênio dos grupos amina participam sucessivamente da reação entre o grupo epóxi e o grupo amina (Aduriz *et al.*, 2007).

A Figura 6 ilustra como seria a rede entrecruzada da amina DGEBA com a amina TEPA.

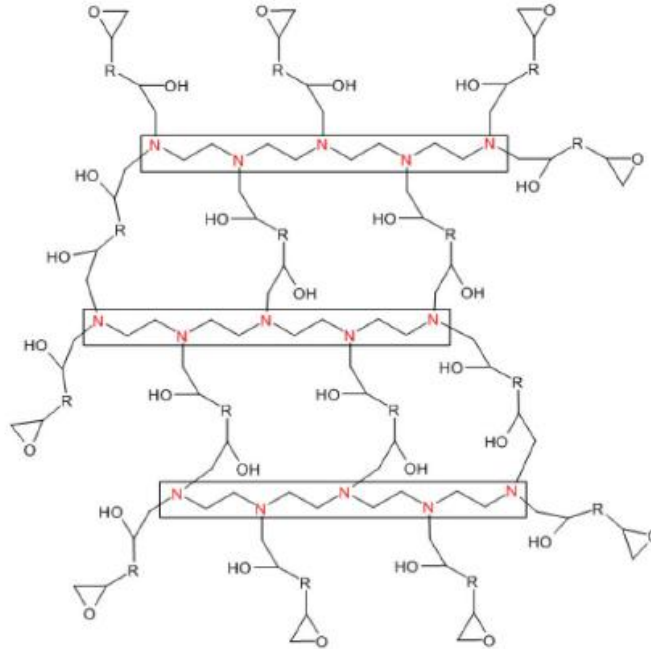


Figura 6- Rede entrecruzada da DGEBA com amina TEPA (Amaral, 2009)

De um modo mais amplo, o processo de reação entre o grupo epóxi e o agrupamento amina acontece pela abertura do anel epóxi, que possui uma tensão de anel muito forte, tornando-o muito reativo. Em virtude de o oxigênio ser mais eletronegativo que o carbono, o mesmo atrai o par de elétrons da ligação. Assim, o carbono fica como uma carga parcial positiva. Já o nitrogênio, por ter um par de elétrons livres, ataca o carbocátion do anel epóxi, ocasionando o rompimento da ligação N-H, e a transferência do hidrogênio da amina para o oxigênio, provocando a abertura do anel epóxi (Silva, 2009).

A resina epoxídica DGEBA/TEPA foi escolhida para a formulação destes materiais alternativos, em função das excelentes propriedades mecânicas que podem ser obtidas mediante as reações químicas pela adição de endurecedores do tipo amina, como dureza, resistência química, baixa contração e excelente adesão a carga.

Ainda vale destacar que as resinas epoxídicas são altamente recomendadas para a formulação de compósitos em função de excelentes características como resistência térmica e química (Pires *et al.*, 2005). Além disso, o sistema formado a

base de DGEBA e amina apresentam uma estrutura reticulada (Riegel *et al.*, 1999), tenaz e resistente (Nograro *et al.* 1996), podendo proporcionar excelentes características ao mármore artificial produzido.

Amaral (2014), pesquisadora da resina epóxi, encontrou valores de tensão máxima de ruptura do sistema epoxídico DGEBA/TEPA de $100,79 \pm 0,10$ MPa e módulo de elasticidade (E) $2,26 \pm 0,13$ GPa durante testes mecânicos. Verifica-se melhores propriedades no sistema epoxídico TEPA se comparado com a resina poliéster, em virtude de sua menor densidade de entrecruzamento e maior massa molar dos segmentos entre os pontos de entrecruzamento (Amaral, 2014).

Como vantagem da resina epóxi, há destaque para a baixa contração pós-cura, que tem uma média na ordem de apenas 2%. Em relação à estabilidade química, o epóxi é um dos termorrígidos mais inertes, com boa estabilidade dimensional em serviço (Pereira *et al.*, 2005).

Vale destacar que em estudos de González *et al.* (2007), os mesmos encontraram maior rigidez para o sistema DGEBA/TEPA quando comparado com o sistema DGEBA/TETA. Para ensaios de flexão para o sistema DGEBA/TEPA, o autor encontrou como módulo de elasticidade o valor de $2,48 \pm 0,11$ GPa e para o valor de tensão de ruptura o valor de $100 \pm 2,7$ MPa, demonstrando as excelentes características mecânicas deste sistema epoxídico para ser misturado com as cargas calcíticas.

As resinas epóxis quando atuam juntamente com cargas apresentam diversas vantagens, como (Jesus, 2005):

- Natureza polar proporcionando uma boa adesão a uma variável gama de cargas;
- Baixa contração durante a cura, facilitando a precisão dimensional do material a ser fabricado e evitando posteriores tensões residuais;
- Ausência de bolhas na formação do material em função da inexistência de produtos voláteis provenientes das reações de cura;
- Formação de estrutura reticulada fornecendo boa resistência em ambientes quimicamente agressivos.

A característica de alta adesão é devida a polaridade dos grupos éteres e hidroxilas alifáticas que, normalmente, formam a cadeia da resina e a rede do sistema curado (Riegel *et al.*, 1999). A polaridade influencia na criação de forças de interação entre a molécula epóxi e a superfície adjacente ao meio, melhorando a

adesividade. A existência dos grupos polares diminui problemas relacionados à interface resina/reforço (Rushing *et al.*, 1994).

Além disso, outras características facilitam a moldagem da resina, como alto módulo de elasticidade e baixa viscosidade. O processo de cura da resina epóxi ocorre em etapas, no qual os agentes de cura reagem com os anéis epoxídicos. Como exemplo de agentes de cura, pode-se citar: as aminas alifáticas, poliamidas, aminas cicloalifáticas e anidridos. A escolha do agente influenciará nas propriedades finais da peça (Gillio, 1997).

2.4 Desenvolvimento Sustentável na Indústria de Rochas Ornamentais

Na atualidade, a maioria dos processos industriais com atividade econômica representam fontes geradoras de resíduos. Estes podem se apresentar na forma de gases, líquidos ou sólidos, com grande potencialidade para causar degradação ambiental. Nesse sentido, o desenvolvimento sustentável agregado à reciclagem poderá auxiliar na criação de novos produtos e também minimizar os problemas gerados através desses resíduos.

O desenvolvimento sustentável apresenta-se como uma forma de desenvolvimento econômico que utiliza recursos naturais e o meio ambiente tanto em benefício do presente quanto das gerações futuras (Gonçalves, 2000).

A reciclagem pode ser definida como o conjunto de técnicas cuja finalidade enquadra-se em aproveitar detritos e resíduos e reintegrá-los no ciclo de produção. A reciclagem representa grandes vantagens em relação à utilização de recursos naturais, já que há ganhos na redução do volume de extração de matérias-primas, menores emissões de poluentes e também ganho na preservação dos recursos naturais (Menezes *et al.*, 2002). A reciclagem deverá proporcionar benefícios sociais através da geração de empregos, consumir resíduos ao invés de recursos naturais, evitar a contaminação do ambiente ou afetar a saúde da população (Molinari, 2007).

Estudos relatam que os principais motivos que impulsionam os países a reciclarem seus resíduos industriais são: os esgotamentos das reservas de matéria prima confiável; e os grandes volumes de resíduos sólidos que prejudicam a saúde pública e ainda necessitam de amplo espaço para descarte. Nesse sentido, o

crescimento do setor mineral, especialmente o de rochas ornamentais, representa uma preocupação já que os números de desperdícios nessa área são elevados (Menezes *et al.*, 2002).

A reciclagem deve considerar todas as características do resíduo e também o risco ambiental do mesmo. Esses cuidados devem ser considerados para que o desenvolvimento dos novos produtos tenham um bom desempenho e uma maior aceitação pela sociedade consumidora (Gonçalves, 2000). Sendo assim, a reciclagem do resíduo representa uma forma de agregar-lhe valor, criar novos empregos e auxiliar a minimizar o problema ambiental (Mothé Filho *et al.*, 2005).

Atualmente, as reciclagens de resíduos de rochas ornamentais estão em maior intensidade focadas na incorporação de produtos cerâmicos. No entanto, o desenvolvimento de rochas artificiais, não é tão recente, considerando-se que os resíduos na forma de pó ou grânulos podem ser utilizados na fabricação de mármore artificiais, em função da característica intrínseca da resina e das partículas inorgânicas (Molinari, 2007).

A proposta de estudo deste trabalho de confeccionar mármore artificiais através dos resíduos da indústria do mármore associados ao uso da resina epóxi, participa da expectativa tecnológica no âmbito da reciclagem, que pode ser utilizado como um modelo sustentável para o desenvolvimento de novos materiais para o setor de mineração da área de rochas ornamentais.

2.4.1. Resíduos da indústria de mármore

Em períodos anteriores, nas chamadas sociedades primitivas, os impactos ambientais não eram considerados, já que a produção de resíduos era em escala reduzida e a possibilidade de assimilação ambiental era grande. No entanto, atualmente, os resíduos sólidos representam uma preocupação constante. A sociedade consumista destrói os recursos naturais e os bens sem se importar com a pequena vida útil destes, transformando-os em resíduos e causando impactos diretos na qualidade de vida e na saúde humana (Ribeiro, 2011).

Como os processos produtivos geram uma grande quantidade de resíduos sólidos, os mesmos necessitam ser classificados para ter uma destinação final. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua norma

NBR 10004 de 2004, utiliza-se o termo resíduo sólido para representar os resíduos no estado sólido e semissólido provenientes de atividades diversas, como a industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, por exemplo.

A NBR 10004/2004 ainda considera na classificação determinados líquidos cujas particularidades inviabilizem seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água. Os resíduos são classificados em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas que podem ser nocivos à saúde pública e também ao meio ambiente.

De acordo com a NBR 10004/2004 a classificação se dá em duas classes e há subdivisões internas a uma das classes:

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

Para os resíduos serem classificados, primeiramente há a identificação do processo ou atividade que os originou e também uma análise de seus constituintes e uma comparação destes com possíveis substâncias que proporcionem impacto à saúde e ao meio ambiente (NBR 10004, 2004).

Braga *et. al* (2010) divulgaram um estudo de caracterização ambiental de resíduos de rochas. Foram avaliados pelos pesquisadores os resíduos oriundos de casqueiros moídos, lamas de desdobramento de rochas e de polimentos. Foi verificado que todos os resíduos analisados foram enquadrados na Classe II da NBR 10004/2004, isto é, não perigosos. Inseridos na Classe II, os casqueiros de mármore e o de granito cinza se enquadravam como inertes (II-B), no entanto os granitos amarelo, preto e verde possuíam teores de Al ou Fe acima do permitido e foram classificados como não inertes (II-A).

O mármore calcítico enquadra-se dentro da Classe II B- inertes, esta classificação torna o mármore calcítico uma excelente matéria prima para a produção de mármore artificiais. Como a resina epoxídica DGEBA/TEPA apresenta boa resistência química e será associada ao mármore inerte, o mármore artificial não trará prejuízos ambientais.

Indefinidamente, as empresas produtoras dos resíduos são responsáveis pelo mesmo em qualquer lugar aonde possa ser depositado, ou mesmo que eles sejam

alterados a sua forma (Santos, 2007). Em virtude disso, as empresas estão sendo forçadas a adequar os resíduos desde a classificação, tratamento, coleta e também a destinação final a fim de atender as normas dos órgãos ambientais.

Dados do ABIROCHAS (2015) mostram que no ano de 2014 houve uma produção brasileira de rochas ornamentais em cerca de 10 toneladas. A quantidade de resíduos gerados da produção de rochas ornamentais aumenta à proporção que cresce a produção destas rochas. Çelik e Sabah (2008) afirmam que o volume gerado durante a etapa de extração está entre 40 e 60% do volume global e que já durante a etapa de beneficiamento, cerca de 30 a 35% do volume do bloco é transformado em resíduos. Estes autores estimam também que foram gerados mais de 5 milhões de toneladas de resíduos em 2014 no Brasil.

Como a maioria das rochas artificiais comerciais são produzidas com teores de carga mineral superiores a 80% em peso (Cruz, 2003), um volume considerável dos resíduos poderia ser utilizado na fabricação de mármore artificiais, diminuindo a quantidade de resíduo a ser descartada diariamente no ambiente.

Grandes partes dos resíduos produzidos, geralmente, são despejadas em rios, lagos e também diretamente sobre os solos, acarretando problemas à saúde da população e ao meio ambiente. Mas para seguir as leis vigentes sobre o meio ambiente, diversas empresas buscam encaminhar os resíduos gerados a um lugar adequado (Ribeiro, 2013). No entanto, tal encaminhamento não resolve os problemas de estocagem dos resíduos, que necessitam de um amplo espaço já que o volume de resíduos cresce a cada dia.

O beneficiamento das rochas envolve várias etapas. Inicia-se na extração dos blocos nas jazidas, posteriormente ocorre o desdobramento dos blocos nos teares (equipamento de corte) e por final para o polimento dos materiais são utilizadas as máquinas chamadas politrizes. Posteriormente, as placas são cortadas de acordo com a necessidade do cliente (Ribeiro, 2011).

Na extração do mármore é formado um resíduo de lavra contendo pedaços de rochas que não foram aproveitados ou de rochas que fissuraram no processo de retirada das jazidas (Gonçalves, 2000).

Depois da extração dos blocos, os mesmos são transportados até as beneficiadoras, local em que ocorre o processo de serragem, também denominado desdobramento. Neste processo, uma polpa abrasiva contendo granalha é conduzida por um conjunto de lâminas orientadas pelo tear. Outro maquinário

moderno baseado na metodologia de fios diamantados também pode ser utilizado para a serragem dos blocos. Nesta fase ocorre o desgaste da rocha, formando o resíduo de corte de granito (RCG), conhecida como lama abrasiva. Além disso, ainda pode ser gerado outro resíduo de rocha, denominado casqueiro, que são os pedaços que são serrados para que os blocos fiquem nas dimensões padrão dos equipamentos (Gonçalves, 2000).

O resíduo gerado durante a serragem, comumente chamado de lama, é resultado da polpa abrasiva utilizada com a finalidade de lubrificar e esfriar as lâminas de serragem, impedir a oxidação das mesmas, limpar os espaços entre as chapas e ter utilidade como abrasivo a fim de auxiliar a serragem.

Após a serragem ocorre o descarregamento do tear, obtendo como produto a chapa bruta serrada em espessura de 20mm. Logo, ocorre o processo de acabamento do material em que a chapa é colocada numa máquina polidora (politriz) proporcionando o acabamento desejado. Também são gerados resíduos nesta fase de acabamento, denominado resíduo do processo de acabamento, mas em quantidade bem menor (Gonçalves, 2000). A Figura 7 mostra as fases envolvidas no processo de beneficiamento das rochas, inclusive com a geração de resíduos.

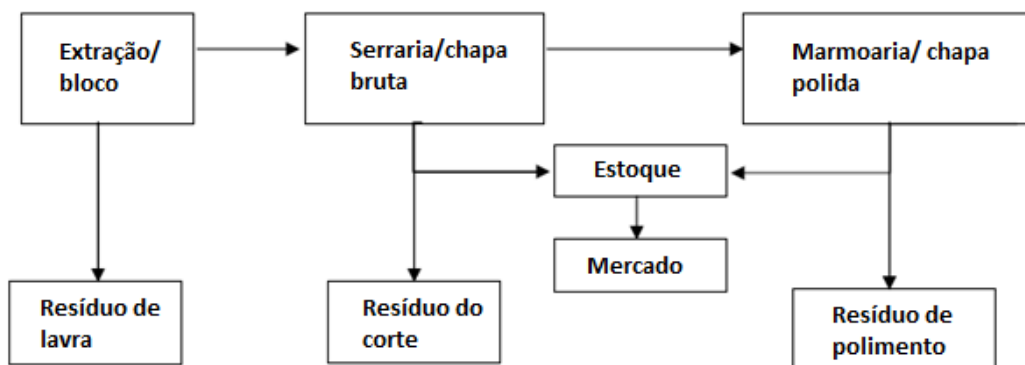


Figura 7- Exemplificação do processo de beneficiamento de mármore e granitos (Adaptado de Gonçalves, 2000)

Observando o cenário de resíduos de rochas ornamentais, infere-se que a indústrias deste tipo demonstram preocupações voltadas com as legislações do meio ambiente, assim como para o desenvolvimento de novos materiais atrelados a reciclagem, visando seguir as leis vigentes sobre o descarte destes materiais (Molinari, 2007).

No Brasil, o mármore ou granito artificial são importados a valores elevados. Economicamente, a tecnologia da reciclagem de rochas não representa grande complexidade, considerando o fato da matéria-prima, o resíduo, ser constantemente desperdiçado sendo que o mesmo pode ser reaproveitado para a fabricação destes materiais artificiais (Machado *et al.*, 2002).

A fabricação de mármore artificiais através da utilização dos resíduos de mármore associados a resina epóxi demonstra-se vantajosa tanto nas características técnicas, assim como para reduzir o quantitativo de resíduo a ser descartado no meio ambiente (Ribeiro, 2011). Além disso, tal aproveitamento destes materiais em mármore artificiais também agrega valor ao resíduo e possibilita a geração de novos empregos.

2.5 Caracterização tecnológica

Quanto a caracterização tecnológica, vale ressaltar que tal parâmetro é realizado através de ensaios e análises, em que o se objetiva a obtenção de padrões petrográficos, químicos, físicos e mecânicos do material, permitindo assim a qualificação da rocha para o uso (Frasca, 2002). Tais ensaios buscam avaliar as inúmeras solicitações às quais a rocha estará submetida, avaliando desde seu processamento até seu uso final.


A Tabela 5 retrata quais testes são recomendados para cada tipo de aplicação de rochas e granitos ornamentais. Os testes sugeridos avaliam as propriedades necessárias para cada aplicação.

Tabela 5- Ensaios recomendados para caracterização de mármore e granitos ornamentais (Vidal *et al.*, 1999).

Ensaios Usos	Análise Petrográfica	Índices Físicos	Desgaste	Impacto	Compressão uniaxial	Flexão	Dilatação térmica linear	Alterabilidade
Extração	X	X	X				X	
Beneficiamento	X	X	X	X	X	X	X	X
Revestimento externo	X	X	X			X	X	X
Revestimento interno	X	X	X			X	X	X
Pisos	X	X	X	X	X	X	X	X
Colunas e pilares	X	X				X	X	X
Pedestais	X	X				X	X	X
Tampos de mesas e balcões	X	X	X	X	X	X	X	X
Pias	X	X	X	X	X	X	X	X
Soleiras	X	X	X	X	X	X	X	X
Esculturas	X	X	X	X	X	X	X	X
Cilindros para Indústria	X	X	X	X	X	X	X	X
Mesas e aparelho de desempenho	X	X	X	X	X	X	X	X

Já a Tabela 6 demonstra a proposta geral de qualificação tecnológica das rochas ornamentais, relatando alguns valores padrões para classificação de qualidade das rochas.

Tabela 6- Parâmetros tecnológicos de referência para rochas ornamentais (Chiodi Filho; Rodriguez, 2009).

Proposta Geral de Qualificação Tecnológica das Rochas Ornamentais e de Revestimento								
Parâmetros Tecnológicos de Referência								
Sentido Crescente da Qualidade	Absorção d'Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Coeficiente de Dilatação Térmica (mm x 10 ⁻³)	Resistência ao Desgaste Amsler (mm)	Resistência ao Impacto (m)	Resistência à Compressão (kg/cm ²)*	Resistência à Flexão (kg/cm ²)*	
							3 Pontos	4 Pontos
	Muito Alta > 3,0	Muito Alta > 6,0	Muito Alto > 12	Muito Baixa > 6,0	Muito Baixa < 0,30	Muito Baixa < 400	Muito Baixa < 60	Muito Baixa < 45
	Alta 1,0 – 3,0	Alta 3,0 – 6,0	Alto 10 – 12	Baixa 3,0 – 6,0	Baixa 0,30 – 0,50	Baixa 400 – 700	Baixa 60-100	Baixa 45-75
	Média 0,4 – 1,0	Média 1,0 – 3,0	Médio 8 – 10	Média 1,5 – 3,0	Média 0,50 – 0,70	Média 700 – 1300	Média 100-160	Média 75-115
	Baixa 0,1 – 0,4	Baixa 0,5 – 1,0	Baixo 6 – 8	Alta 0,7 – 1,5	Alta 0,70 – 0,95	Alta 1300 – 1800	Alta 160-200	Alta 115-150
Muito Baixa < 0,1	Muito Baixa < 0,5	Muito Baixo < 6	Muito Alta < 0,7	Muito Alta > 0,95	Muito Alta > 1800	Muito Alta > 200	Muito Alta > 150	

(*1) 10 kg/cm² ≅ 1 MPa. Fonte: adaptado e modificado do Manual da Pedra Natural para Arquitectura

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

a) Resíduo do mármore

Foi utilizado nesta pesquisa resíduo de mármore natural, comercialmente denominado de “calcita”, originários da empresa Polita, localizada em Cachoeiro de Itapemirim, ES, Brasil. Coletou-se o material diretamente na empresa, sendo o mesmo resíduo utilizado na pesquisa de Ribeiro (2015). Após a coleta do mesmo, o resíduo foi submetido ao britador de mandíbulas e ao moinho de bolas, possibilitando a passagem das partículas na peneira de 2mm e dividida em três faixas granulométricas através do peneiramento a seco. A Figura 8 ilustra o resíduo em forma bruta (casqueiro) e também do modo britado e peneirado.



Figura 8 (a, b)- Foto do resíduo de mármore calcítico- (a) resíduo em forma de casqueiro; (b) resíduo britado e separado em três faixas granulométricas

b) Resina epóxi

Como resina, foi empregada a epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), fornecido pela Dow Química S/A; nome comercial: DER 331; densidade: 1,16g/ml e massa molar: 340,41g/mol.

c) Amina

Como endurecedor, foi empregada a amina Tetraetilenopentamina (TEPA), fornecida pela Sigma Aldrich; densidade: 0,99g/ml e massa molar: 189,31.

3.2 Caracterização das matérias primas

Foi utilizado o resíduo de mármore “calcita”, sendo aproveitados alguns resultados de caracterização desta matéria prima utilizada por Ribeiro (2015). Os resultados do mesmo foram utilizados em nível de comparação com os obtidos nesta pesquisa com a confecção do mármore artificial.

Foram aproveitados testes de densidade, absorção de água, porosidade aparente, resistência à compressão e resistência à flexão para avaliar as propriedades mecânicas e físicas do resíduo do mármore.

Para a DEGBA-TEPA nas condições de cura selecionadas foram avaliadas as propriedades mecânicas através dos ensaios de resistência à flexão, microdureza Vickers e análise dinâmico mecânico (DMA).

3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas de mármore calcítico

Para o peneiramento da matéria-prima, adotou-se a norma técnica ABNT NBR 7181 (ABNT, 1984a) para peneiramento fino.

A carga de resíduo foi classificada entre as peneiras de 10 e 200 mesh, dividindo-se em três diferentes granulometrias. O material de maiores dimensões (grosseira) classificou-se dentro da faixa de 2mm até 0,42mm, a segunda faixa (média) englobou granulometrias entre 0,42mm até 0,075mm, e já a terceira (fina) foi representada por grãos de granulometrias inferiores a 0,075mm.

Inúmeros fatores podem afetar o empacotamento de partículas, no entanto na prática geralmente consideram-se três motivos: o formato das partículas, tamanho absoluto das partículas e distribuição de tamanho de partículas.

A proporção quantitativa de uso de diferentes granulometrias para este trabalho foi baseada no estudo de Ribeiro (2014 b) que buscou o maior fator de empacotamento a fim de otimizar as propriedades do material produzido. Tal autor utilizou um modelo matemático numérico-experimental (simplex), em que foram feitas várias misturas em que a quantidade total do constituinte se mantém constante, variando apenas as proporções das diferentes granulometrias para previsão de empacotamento das misturas de partículas de mármore Calcita.

Referenciando-se no estudo de Ribeiro (2014 b), adotou-se a porcentagem de

cada tipo de granulometria para a produção de cada placa visando a proporção com maior fator de empacotamento, conforme demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7. Distribuição granulométrica das partículas de mármore calcita para serem utilizados nas placas de mármore artificial

Granulometria	Quantidade (% em massa)
Tipo A: Partículas maiores que 0,42mm e menores que 2mm	45
Tipo B: Partículas maiores que 0,075mm e menores que 0,42mm	30
Tipo C: Partículas menores que 0,075mm	25
Total	100

3.2.2 Caracterização mecânica do mármore calcítico e do sistema epoxídico DGEBA/TEPA

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000, presente no Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Cachoeiro de Itapemirim, seguindo orientações da norma NBR 15845/2010-Anexo E, e também da norma espanhola UNE-EN 14617-15: 2006. Foram utilizados 7 corpos de prova a seco com dimensões de (30 x 30 x 30)mm para o mármore calcítico e 5 corpos de mesma dimensão para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA.

Calculou-se a tensão de ruptura em compressão através da seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

Onde:

σ = Tensão de ruptura em compressão;

P = Força máxima de ruptura;

A = Área da face do corpo de prova submetida a carregamento.

Foi realizado também o ensaio de resistência à flexão para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA e para o mármore calcítico natural. Tal peculiaridade é de grande importância porque as rochas ornamentais são constantemente solicitadas à

tração em seus usos, como em painéis de edifícios sob a ação dos ventos, numa quina de bancada, entre outras situações (Sossai, 2006). Foram utilizados 10 corpos de prova neste teste com dimensões de (10 x 25 x 100)mm para o mármore calcítico e 3 corpos de prova de iguais dimensões para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA.

O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000, presente no Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Cachoeiro de Itapemirim, seguindo orientações da norma brasileira NBR 15845/2010-Anexo F e também da norma espanhola UNE-EN 14617-2: 2008.

Calculou-se a tensão de ruptura em flexão utilizando-se a seguinte equação:

$$\sigma_F = \frac{3 F L}{2 b e_{min}^2}$$

Onde:

σ_F = Valor numérico do módulo de ruptura (resistência à flexão por carregamento em três pontos);

F = É o valor numérico da força de ruptura;

L = Distância entre as barras de apoio;

b = Largura do corpo de prova;

e_{min} = Espessura do corpo de prova.

Os resultados foram apresentados na forma de média + erro padrão.

3.3 Produção das placas de mármore artificial

As placas de mármore artificial foram produzidas nas dimensões de 200mm de largura por 200mm de comprimento com 10mm de espessura através de um equipamento desenvolvido para esta linha de pesquisa. Inicialmente, o resíduo de mármore “calcita pelo processo de britagem e então foi classificado entre as peneiras de 10 e 200 mesh. Posteriormente, os fragmentos sofreram aquecimento a 100° C durante 24 horas para a retirada da umidade.

Após o período de 24 horas, o resíduo foi retirado da estufa e colocados à vácuo no dessecador a fim de retornarem à temperatura ambiente. Em seguida o mesmo foi pesado e inserido no interior do misturador, totalizando 0,768kg de partículas de mármore, o correspondente a 80% do peso total esperado para cada placa.

A resina epóxi DGEBA foi colocada à vácuo no kitassato durante 2 horas a 60°C para a retirada da umidade que é plastificante e reduz as forças intermoleculares. Após este tempo, a resina retornou à temperatura ambiente sob vácuo.

O processo de aquecimento dos materiais e a submissão ao vácuo buscam a retirada da umidade e do ar das cavidades da carga. Isto também busca favorecer o mecanismo de interface por adsorção e molhamento. O vácuo auxilia no preenchimento do molde devido ao gradiente de pressão do sistema, evitando assim evolução de bolhas e o efeito plastificante de moléculas residuais da água.

A placa teve 80% (0,768kg) em peso de carga do mármore “calcita” e 20% (0,192kg) em peso do sistema epoxídico DGEBA/TEPA para os corpos de prova produzidos com a metodologia de vibro compressão a vácuo. A resina foi formada pela mistura do componente A (DGEBA) com o componente B (amina TEPA). A DGEBA teve a massa de 0,1574kg (16,4% em peso total da placa) e a TEPA a massa de 0,0346kg (3,6% em peso total da placa), totalizando peso total da resina, 0,192kg (20% em peso total da placa).

Durante o processo produtivo, foi feita a inserção do resíduo de mármore no misturador para agitação. Em seguida o maquinário foi submetido ao processo de submissão de vácuo em um nível de 460mmHg, vale destacar que não foi utilizado um nível de vácuo maior devido a limitações do equipamento. Em seguida o sistema epoxídico DGEBA/TEPA foi injetado no maquinário que já estava submetido à vácuo e foi feita a agitação do resíduo com a resina.

Após a mistura completa do resíduo com a resina no maquinário à vácuo, o material misturado foi transferido para o molde na mesa vibratória e sofreu vibração para completa dispersão do material no molde. O molde depois de 5 minutos sob vibração, foi submetido à prensa na pressão de 0,5MPa sob aquecimento a 90°C durante 20 minutos para a cura do material alternativo artificial. Não foi possível variar o nível de pressão de compactação devido a limitações da prensa. A Figura 9 representa o maquinário para a fabricação das placas de mármore artificial.

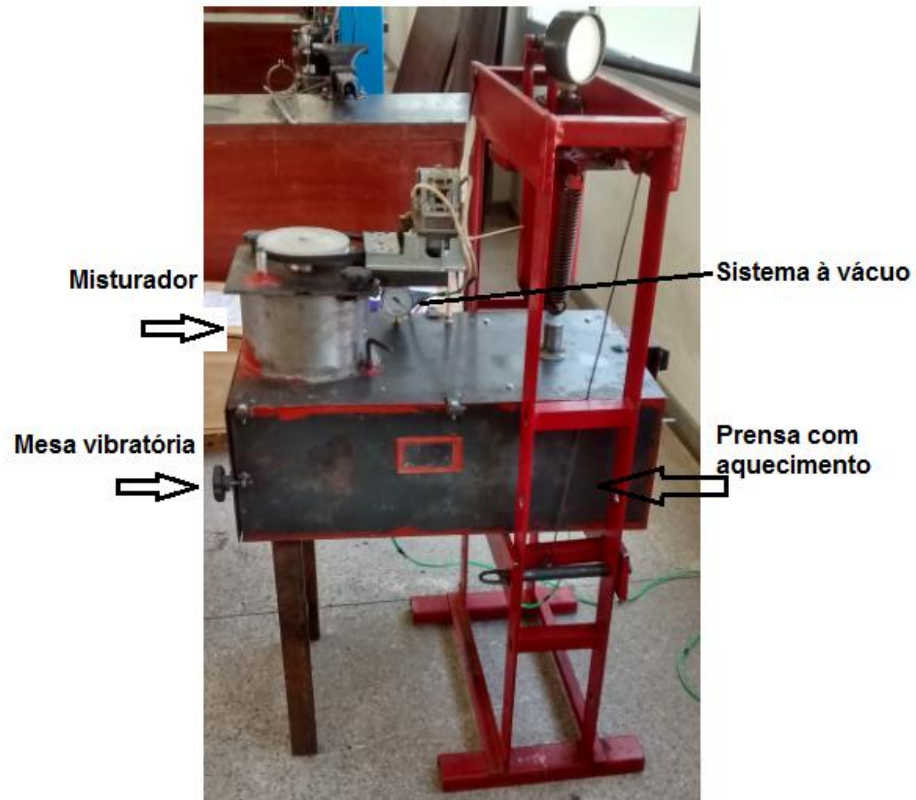


Figura 9- Maquinário para fabricação das placas de mármore artificial

O molde foi aberto e a placa retirada e inserida em uma superfície plana para prosseguir com o processo de cura. Utilizou-se um processo de desbaste das placas produzidas através de lixas a fim de regularizar a superfície. O corte das placas para a fabricação dos corpos de prova foi realizado com um disco diamantado. A Figura 10 ilustra uma placa de mármore artificial produzido a partir dos parâmetros descritos anteriormente.



Figura 10- Placa de mármore artificial produzido

3.4 Caracterização das placas de mármore artificial

Para as placas de mármore artificiais foram avaliadas as propriedades mecânicas e físicas através de testes padronizados, como: densidade, absorção de água, porosidade aparente, resistência à compressão, resistência à flexão, microdureza Vickers, impacto de corpo duro e desgaste abrasivo.

Os resultados dos ensaios obtidos com o mármore artificial produzido tiveram seus resultados comparados com diversas rochas artificiais utilizadas comercialmente e que já tiveram suas propriedades mecânicas e físicas determinadas por outros pesquisadores e fabricantes comerciais.

3.4.1 Propriedades físico-mecânicas das placas de mármore artificial

Com a finalidade de determinar as características dos mármore artificiais produzidas, foram utilizados corpos de prova cortados das placas produzidas.

3.4.1.1 Densidade, absorção de água e porosidade aparente

A determinação da densidade, da absorção de água e da porosidade aparente foi realizada a partir de orientações da norma técnica NBR 15845/2010-anexo B. Foram utilizados 11 corpos de prova, com dimensões de (30 x 30 x 30)mm.

A estrutura do mármore artificial quando em contato com líquidos, tende a absorvê-los devido a forças de capilaridade. Então, define-se a absorção de água como o ganho percentual de massa que a amostra possui, quando absorve o máximo de água.

Inicialmente colocou-se os corpos de prova em uma bandeja e adicionou-se água até alcançar 1/3 de sua altura. Depois de 4 h, foi inserida água na bandeja até alcançar 2/3 da altura total do corpo de prova. Após mais 4 horas, será feita a completa submersão dos corpos de prova. Após esse período os mesmos permanecerão neste ambiente por mais 40 horas. Posteriormente, individualmente, cada corpo será pesado tanto na condição submerso quanto exposto ao ar.

A absorção de água foi calculada através da seguinte expressão:

$$\alpha_a = \frac{(M_{sat} - M_{sec})}{M_{sec}} \times 100$$

A porosidade aparente, definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta (poros conectados à superfície) existente na amostra, foi calculada através da seguinte expressão:

$$\eta_a = \frac{(M_{sat} - M_{sec})}{(M_{sat} - M_{sub})} \times 100$$

Já a densidade aparente, corresponde ao volume ocupado por uma determinada massa de sólido, incluindo a porosidade. Tal peculiaridade teve seu cálculo através da seguinte expressão:

$$\rho_a = \frac{M_{sec}}{(M_{sat} - M_{sub})} \times 1000$$

Onde:

α_a = Absorção de água;

η_a = Porosidade aparente;

ρ_a = Densidade aparente;

M_{sat} = Massa saturada;

M_{sec} = Massa seca;

M_{sub} = Massa submersa.

Os resultados foram apresentados na forma de média + erro padrão.

3.4.1.2 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão (Figura 11) foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000, presente no Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Cachoeiro de Itapemirim, seguindo orientações da norma NBR 15845/2010- Anexo E, e também da norma espanhola UNE-EN 14617-15:

2006. Foram utilizados 10 corpos de prova a seco com dimensões de (30 x 30 x 30)mm.

O procedimento utilizado foi o mesmo para o mármore calcítico, conforme relatado no item 3.2.2.

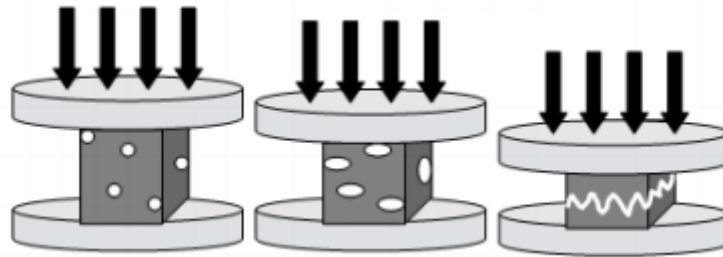


Figura 11- Modelo de ensaio de compressão em corpo de prova com poros (Oliveira *et al.*, 2014)

3.4.1.3 Resistência à flexão em três pontos

O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000 (Figura 12), presente no Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Cachoeiro de Itapemirim, seguindo orientações da norma brasileira NBR 15845/2010-Anexo F e também da norma espanhola UNE-EN 14617-2: 2008. Foram utilizados 6 corpos de prova neste teste com dimensões de (10 x 25 x 100)mm.

O procedimento utilizado foi o mesmo para o mármore calcítico, conforme relatado no item 3.2.2.

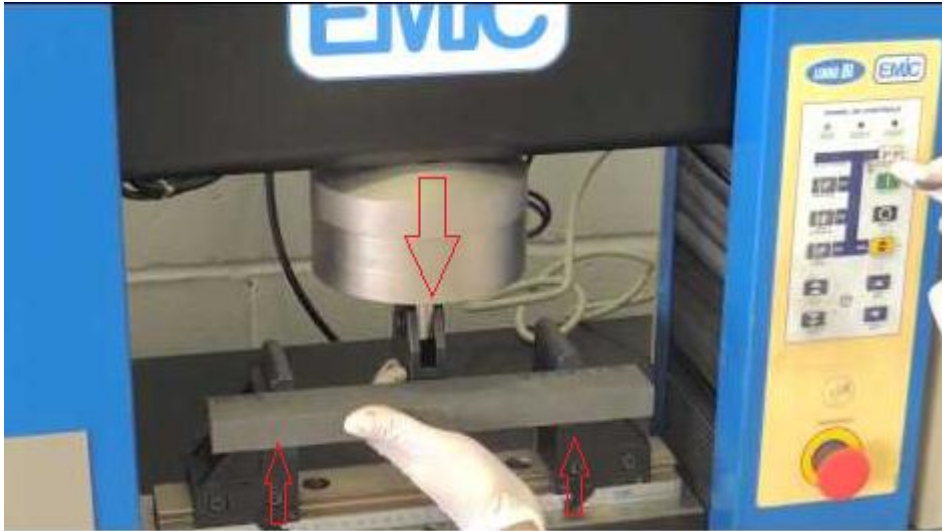


Figura 12- Equipamento universal EMIC modelo DL10000

3.4.1.4 Desgaste abrasivo

Pode-se definir desgaste abrasivo como a perda de material pela passagem de partículas rígidas sobre a superfície do material a ser avaliado.

O teste de abrasão (Figura 13) foi realizado no equipamento de ensaio abrasivo tipo AMSLER, presente no Centro de Tecnologia Mineral- CETEM em Cachoeiro de Itapemirim (ES), utilizado na análise de desgaste abrasivo para rochas ornamentais. O ensaio seguiu orientações da NBR 12.042:2012. Este ensaio teve por objetivo verificar as modificações sofridas pelo material após seu desgaste em um pista giratória circular, em presença de areia normatizada. Foram ensaiadas duas placas nas dimensões: 70mm x 70mm x 30mm e medida a diminuição após 500 e 1000 metros de percurso, conforme indica a norma.

O cálculo de desgaste abrasivo será realizado pela fórmula:

$$D = \frac{(E_i - E_f)}{E_i} \times 100$$

Onde:

D = Desgaste;

E_i = Espessura inicial;

E_f = Espessura final.



Figura 13- Equipamento de desgaste abrasivo do tipo Amsler (Costa *et al.*, 2014)

3.4.1.5 Análise Termogravimétrica- TG

O ensaio baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra proveniente de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, ou seja, pode ser definido como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância como uma função da temperatura e/ou tempo (Mothé; Azevedo, 2009). No ensaio foi determinada a carga real de resíduo em relação a resina no compósito.

Realizou-se o procedimento com o equipamento TGA-Q5000 TA Instruments (Figura 14), no Laboratório de Materiais Avançados, Setor de Polímeros (LAMAV/SEPOL/UENF).

A análise termogravimétrica foi realizada em uma faixa de temperatura de 30°C a 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando um fluxo de ar de 60ml/min durante o teste.



Figura 14- Equipamento TGA-Q5000 TA Instruments

3.4.1.6 Análises dinâmico-mecânico (DMA)

A análise mecânica dinâmica fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas de materiais, baseado na aplicação periódica de uma carga a uma taxa de aquecimento constante. Por este método, é possível determinar os módulos de armazenamento e do material (Mothé; Azevedo, 2009).

A análise dinâmico-mecânica foi realizada na unidade de caracterização térmica, presente no Laboratórios de Materiais Avançados no Setor de Polímeros (SEPOL/LAMAV/UENF), foi utilizado um DMA Q800 TA a uma frequência de 1Hz, amplitude de 20 μ m, força estática de 0,1N e taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}$ C/min com o objetivo de estudar o comportamento térmico mecânico e as relaxações secundárias do material. Foram utilizados corpos de prova com dimensões de (35 x 12 x 6)mm e os ensaios realizados no modo flexão utilizando uma garra “dual cantilever” (Figura 15).

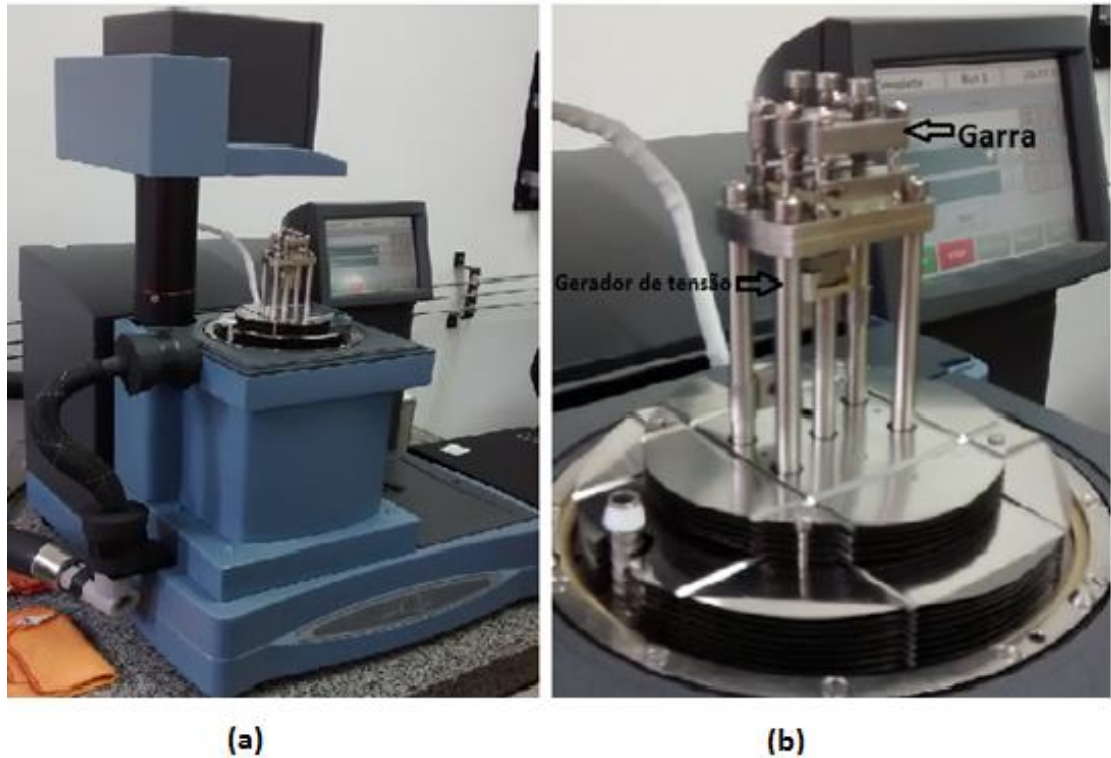


Figura 15- DMA Q800 TA Instruments - (a) maquinário completo; (b) ampliação do sistema de garras para os ensaios de DMA

3.4.1.7 Ensaio de microdureza Vickers

A técnica de indentação de vickers representa uma metodologia para caracterização de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Utiliza-se tal técnica para avaliação do desempenho mecânico dos materiais (Low *et al.*, 1998). A dureza é uma peculiaridade que representa à resistência à deformação do material de encontro a uma força concentrada na sua superfície.

O ensaio de microdureza (Figura 16) baseia-se com base na resistência em que o material apresenta à penetração triangular de diamante (Amaral, 2014). O teste foi realizado no Laboratório de Materiais Avançados no Setor de Polímeros (SEPOL/LAMAV/UENF), em um microdurômetro digital HMV-2T Shimadzu. Realizou-se o ensaio conforme a norma ASTM E 92-82 e foi baseado na resistência que o material apresentou à penetração de uma pirâmide de diamantes com ângulos de face de 136° , utilizando 3 amostras para cada tipo de material. Utilizou-se uma força de 100 Grama força por 15 segundos.

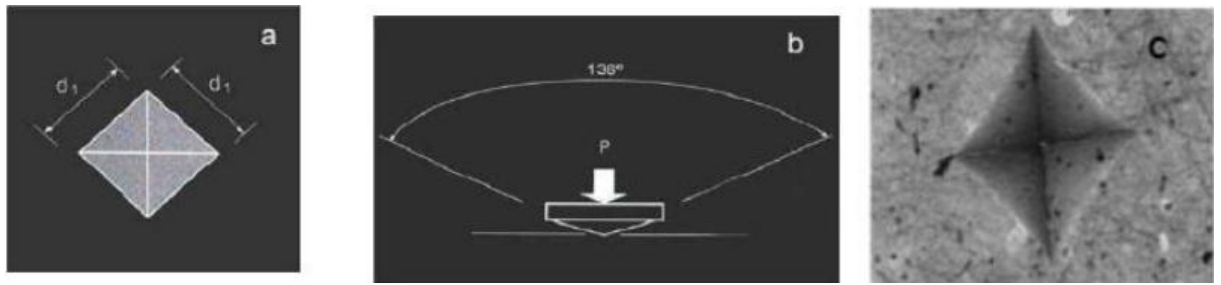


Figura 16 – (a) Base piramidal, (b) angulação entre as fases opostas, (c) morfologia da indentação Vickers em uma resina epóxi (Low *et al.*, 1998)

3.4.1.8 Ensaio de resistência ao impacto de corpo duro

De grande valia também é este teste de resistência ao impacto de corpo duro para o uso de rochas em construção civil, pois simula a queda de um objeto no piso (Figura 17) (Sossai, 2006). Este ensaio possibilita a obtenção de informações relativas ao grau de tenacidade de um material rochoso e, além disso, avalia a capacidade do material em suportar ações mecânicas instantâneas (Vidal *et al.*, 1999).



Figura 17 – Teste de impacto de corpo duro

O teste de impacto ao corpo duro foi realizado no Centro de Tecnologia Mineral- CETEM em Cachoeiro de Itapemirim (ES). O ensaio seguiu orientações da norma brasileira NBR 15845/2010-Anexo H. Foram utilizados 3 corpos de prova para este ensaio com dimensões de (10 x 200 x 200)mm.

O cálculo de impacto ao corpo duro foi realizado pela fórmula:

$$W = mgh$$

Onde:

W = Energia de ruptura;

M = Massa da esfera;

g = Aceleração da gravidade;

h = Altura da ruptura.

3.4.1.9 Microestrutura

Para avaliação da microestrutura, utilizou-se da técnica de observação da região de fratura em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para averiguação da adesão das partículas a resina DEGBA-TEPA.

As verificações de MEV foram realizadas através do aparelho Super Scan SSX-550 da SHIMADZU, localizado no Laboratórios de Materiais Avançados (SEPOL/LAMAV/UENF), mediante preparação das amostras empregando fita adesiva de carbono com camada de ouro.

3.5 Avaliação da influência do teor de carga no mármore artificial

O comportamento mecânico dos materiais é caracterizado pela resposta que estes apresentam quando submetidos à tensão ou deformação. Para os polímeros, a tensão e a deformação não são relacionadas através de simples constantes de proporcionalidade, como o módulo de elasticidade. As respostas dos polímeros às

solicitações mecânicas são acentuadamente dependentes de fatores estruturais e de variáveis externas.

Um dos principais objetivos de cargas é aumentar o módulo de elasticidade. A concentração da carga, forma das partículas, e modo de empacotamento são fatores que podem influenciar no comportamento mecânico do compósito (Goyanes *et al.*, 2000).

Pensando em avaliar a influência do teor de carga nas propriedades mecânicas do compósito, corpos com diferentes composições sem ação do vácuo e compactação foram produzidos para serem submetidos a testes dinâmicos mecânicos e flexão em três pontos, conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8 - Composições do mármore artificial produzido sem ação do vácuo e da compactação

Tipo de Corpo de prova	
Composição 1	80% resina epoxídica e 20% resíduo de mármore
Composição 2	50% resina epoxídica e 50% resíduo de mármore
Composição 3	40% resina epoxídica e 60% resíduo de mármore
Composição 4	30% resina epoxídica e 70% resíduo de mármore
Composição 5	20% resina epoxídica e 80% resíduo de mármore

Tais proporções foram utilizadas em virtudes de alguns fatores, como: na primeira composição, foi utilizada apenas 20% de carga para haver uma completa dispersão e homogeneidade da carga no compósito; já na segunda composição (50% de carga), tal proporção foi utilizada em função de Souza *et al.* (2008) durante um estudo de aplicação de resíduo de mármore associado ao polipropileno, ter obtido nesta correlação um aumento de mais de 400% na resistência ao impacto do compósito comparado ao polipropileno puro.

A DGEBA foi colocada á vácuo no kitassato durante 2 horas a 60°C para a retirada da umidade. Após este tempo, a mesma retornou à temperatura ambiente sob vácuo. Os fragmentos de mármore também foram aquecidos a 100° C durante 24 horas para a retirada da umidade que possui efeito plastificante e prejudica as propriedades mecânicas dos compósitos.

Visando avaliar o comportamento do compósito com diferentes proporções de carga, inicialmente foram produzidas amostras com 80% de resina epoxídica e 20% em massa de carga e também corpos com 50% de resina epoxídica e 50% de carga foram produzidos para serem submetidos a testes dinâmicos mecânicos. No

entanto, com tais proporções, houve uma separação entre a fase de resíduo de mármore e da resina epoxídica, ou seja, uma heterogeneidade do sistema provavelmente devido a diferença de densidades dos componentes. Esta ocorrência não representa importância na confecção de mármore artificial, pois se deseja o molhamento eficiente da carga pela resina e uma boa distribuição homogênea, mas não a separação de fases, como ocorreu nestas proporções. A separação das fases conforme ocorreu, alteraria as propriedades do mármore artificial produzido, induzindo a diferentes resultados mecânicos nas diferentes regiões do material. Não seria um material uniforme no quesito da homogeneidade para as propriedades mecânicas e físicas.

Vale destacar também que segundo a EN 14618 (2011), caso o volume de material aglomerante, no caso o sistema epoxídico representar fração maior que a do resíduo, o produto final não pode classificar-se como rocha aglomerada ou artificial.

Para a realização destes corpos de prova para avaliar a concentração de carga, não foram utilizadas compressão e nem a metodologia de vácuo, devido limitações do equipamento de confecção de rochas disponível que devido a compressão e devido a quantidade maior de resina, a mistura estaria demasiadamente fluida e se fosse submetida à compressão haveria um derramamento desta mistura para fora do molde, fato que prejudicaria o processo produtivo e impossibilitaria a confecção dos corpos de prova nestas condições.

Assim, adotou-se as proporções de: 70% carga calcítica e 30% de resina; e também corpos com 60% de carga e 40% de resina para avaliação do comportamento mecânico, visando uma menor separação de fases e uma distribuição homogênea entre as fases sem a utilização de vácuo e compressão, permitindo um bom molhamento dos grãos pela resina e uma boa interface. Houve também uma heterogeneidade do sistema, mas em menor proporção.

Como foi utilizada uma metodologia diferenciada de fabricação (sem a utilização de vácuo e compressão) nestas proporções citadas anteriormente, fez-se necessária também a confecção das rochas alternativas na proporção de 80% carga e 20% resina em peso nesta mesma metodologia para avaliar as diferenças mecânicas impostas pela falta da tecnologia de vibro compressão à vácuo.

Sendo assim, nestas novas proporções, os corpos de provas foram lixados até ter toda a fase aparente da resina excluída, permanecendo somente a fase do

resíduo distribuído, conforme Figura 11 demonstra. Testes de flexão em três pontos e de DMA em três pontos revelaram importantes características mecânicas destes materiais.

3.6 Avaliação mecânica do mármore artificial comercial

Foram ensaiados superfície de quartzo comercial, três amostras da empresa Technistone, produzida com a tecnologia italiana Bretonstone. Foram ensaiadas superfícies de quartzo que naturalmente apresentam melhores propriedades que as superfícies de mármore para comparar com os resultados mecânicos satisfatórios das superfícies de mármore produzidos e mostrar que esta mistura de resina epoxídica e resíduo de mármore geram um produto de alta qualidade. As dimensões dos corpos de prova foram 10 x 25 x 100mm. O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000, presente no Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Cachoeiro de Itapemirim.

A Technistone (2015) desenvolve estas rochas artificiais denominadas de “Linha Starlight” tendo como matérias-primas as partículas de quartzo, granito triturado, além de fragmentos de vidros e espelhos, proporcionando um efeito de brilho. Estes resíduos são oriundos das fábricas de vidros e cristais da Boêmia. A empresa fornece chapas nas medidas de 304 x 140 x 2cm e 300 x 132 x 2cm.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades das Matérias- Primas

4.1.1 Propriedades do resíduo de mármore calcítico

O resíduo de mármore calcita utilizado foi o mesmo do pesquisador Ribeiro *et al.* (2014 b,c). Na pesquisa do autor através de ensaios padronizados pela NBR 15845/2010 foi encontrada a densidade de $2,79 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. Com referência a composição química, foi encontrado por este autor um teor de CaO de 54,2% e de MgO o valor de 2,33% em concentração, classificando o material como calcítico devido ao baixo teor de magnésio.

Mesmo os mármore calcíticos apresentando uma menor resistência mecânica que os dolomíticos, vale destacar que os calcíticos também estão relacionados a menores índices de absorção de água, já que a substituição do cálcio pelo magnésio promove na reação de dolomitização, uma redução no volume dos grãos seguido de incrementos de porosidade (Karaca *et. al*, 2015).

A Tabela 9 mostra o valor médio \pm erro padrão para resistência à compressão de mármore calcítico.

Tabela 9 - Valores de resistência à compressão para o mármore calcítico

Corpo de prova	Resistência à compressão (MPa)
01	45,4
02	40,0
03	35,1
04	28,3
05	42,4
06	35,1
07	36,0
Média	37,5 \pm 5,6MPa

Quanto às propriedades mecânicas, foram feitos testes de resistência à compressão uniaxial e a flexão em três pontos. No teste de resistência à compressão foi encontrado o valor de resistência em compressão de $37,5 \pm 5,2\text{MPa}$. Foram utilizados sete corpos de prova nas dimensões de (30 x 30 x 30)mm. A ASTM C503 regulamenta que para mármore calcítico natural (matéria prima), os

valores de compressão devem ser superiores a 52MPa, apesar do valor médio encontrado estar abaixo recomendado, isto ocorreu em virtude da maior porosidade, das falhas e trincas naturais que podem existir naturalmente no material, acarretando perda de resistência mecânica. O módulo elástico para este material foi de $3,33 \pm 0,23$ GPa, que representa mecanicamente a máxima tensão que o material suporta sem sofrer deformação permanente, ou seja, representa a rigidez do mármore calcítico nestas condições.

Karaca *et al.* (2015) também comparou quinze tipos de mármore naturais entre dolomíticos e calcíticos em relação as propriedades mecânicas. Para os tipos de mármore calcíticos naturais que devem ter quimicamente teores de MgO abaixo de 4% em peso, a ASTM C 503 também é válida. No entanto, tais autores também encontraram valores abaixo do recomendado. Foram utilizados dez corpos de prova para cada tipo de mármore calcítico por estes pesquisadores para fins de caracterização. Para as rochas calcíticas testadas, foram encontrados valores de resistência à compressão uniaxial de: 42,6MPa, 33,5MPa, 46,9MPa, 22,9MPa, 51,6MPa, 22,2MPa, 44,7MPa. Estes resultados baixos mostram que os mármore calcíticos são vulneráveis a falhas naturais que podem acarretar em perda de resistência mecânica.

Vale destacar ainda que os mármore calcíticos naturais possuem maior porosidade do que os mármore artificiais, e tal fato contribui para atuação da porosidade como concentradora de tensão, acarretando em propriedades mecânicas inferiores. Além disso, no processo metamórfico de formação dos mármore calcíticos que sofrem ação da pressão e temperatura, há a criação de grãos de diversos tamanhos e orientações em um bloco, acarretando em materiais suscetíveis a falhas naturais devido à orientação dos grãos.

A Figura 18 mostra o comportamento mecânico encontrado para o resíduo de mármore calcítico nesta pesquisa para o ensaio de resistência à compressão.

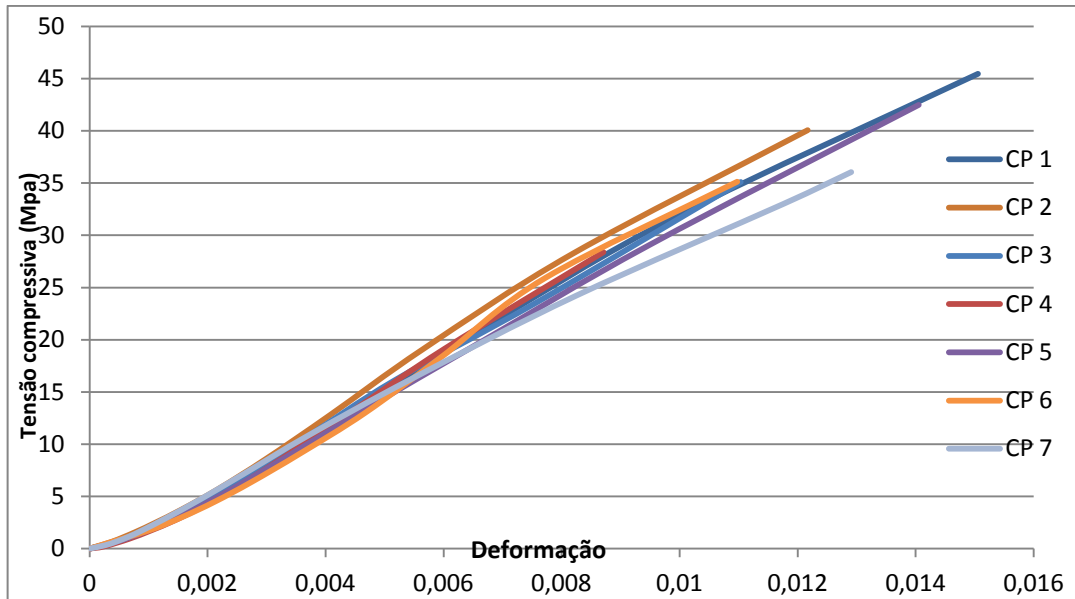


Figura 18- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à compressão para o mármore calcítico

Já no teste de resistência à flexão em três pontos foi obtido o valor de ruptura em flexão de $5,4 \pm 1,1$ MPa. A Tabela 10 mostra o valor médio \pm erro padrão para resistência à flexão de mármore calcítico.

Tabela 10- Valores de resistência à flexão para o mármore calcítico

Corpo de prova	Resistência à Flexão (MPa)
01	7,6
02	4,7
03	5,8
04	5,0
05	5,1
06	6,6
07	6,5
08	4,2
09	4,5
10	7,0
Média	$5,4 \pm 1,1$

A ASTM C503 estabelece o valor mínimo de 7MPa, a média encontrada está um pouco abaixo mas isso também ocorreu em decorrência de falhas naturais do material e de diferentes orientações dos grãos de mármore que influenciam em propriedades mecânicas, prejudicando-as. O módulo elástico para o mármore calcítico foi de $4,6 \pm 0,6$ GPa, indicando a rigidez do material neste ensaio. Karaca *et al.* (2015) também avaliou para mármore calcítico a resistência à flexão em três

pontos. Tais autores também encontraram valores abaixo do recomendado pela norma em decorrência de falhas naturais e orientação dos grãos que diminuem a resistência dos materiais. Foram encontrados valores como: 6,4MPa, 5,5MPa, 4,8MPa, 5,3MPa, 3,5MPa, 4,2MPa e 3,9MPa.

A Figura 19 mostra o comportamento mecânico encontrado nesta pesquisa para o ensaio de flexão em três pontos.

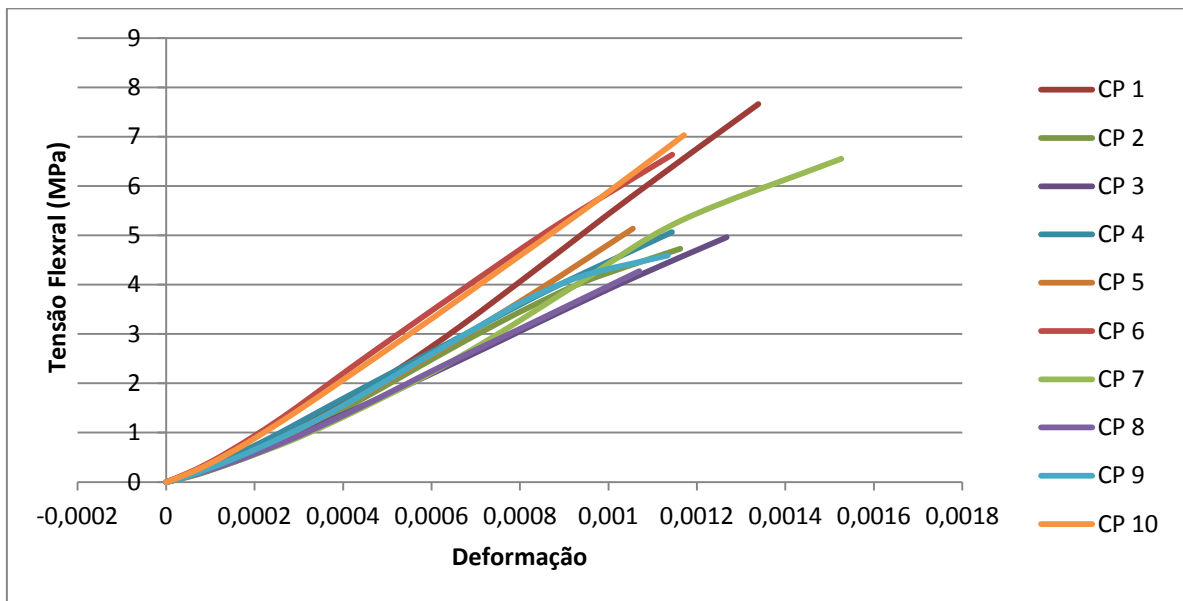


Figura 19- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para mármore calcítico

4.1.2 Propriedades do sistema epoxídico DGEBA/TEPA

A Tabela 11 mostra o valor médio \pm erro padrão de resistência à compressão para o sistema epoxídico obtido para cada corpo de prova.

Tabela 11 - Valores de resistência à compressão para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA

Corpo de prova	Resistência à compressão (MPa)
01	91,4
02	89,5
03	93,3
04	90,1
05	86,1
Média	90,1 \pm 2,6MPa

A maioria das amostras de resina DGEBA/TEPA por ser muito dúctil não rompeu em ensaios de resistência à compressão uniaxial, mas sofreu uma grande deformação lateral, em torno de 20%, ocasionando assim a interrupção do ensaio por não haver o rompimento externo dos corpos de prova, ter ocorrido apenas as trincas internas. O valor médio \pm erro padrão de $90,1 \pm 2,6$ MPa representa a tensão de escoamento obtida para este ensaio. Em relação do módulo elástico, foi obtido um valor de $1,1 \pm 0,1$ GPa, resultado compatível com os altos valores encontrados de deformação da resina, ou seja, baixa rigidez permitindo a deformação lateral da resina em torno dos 20%, ou seja, baixa rigidez permitindo grande deformação.

A Figura 20 representa os resultados obtidos.

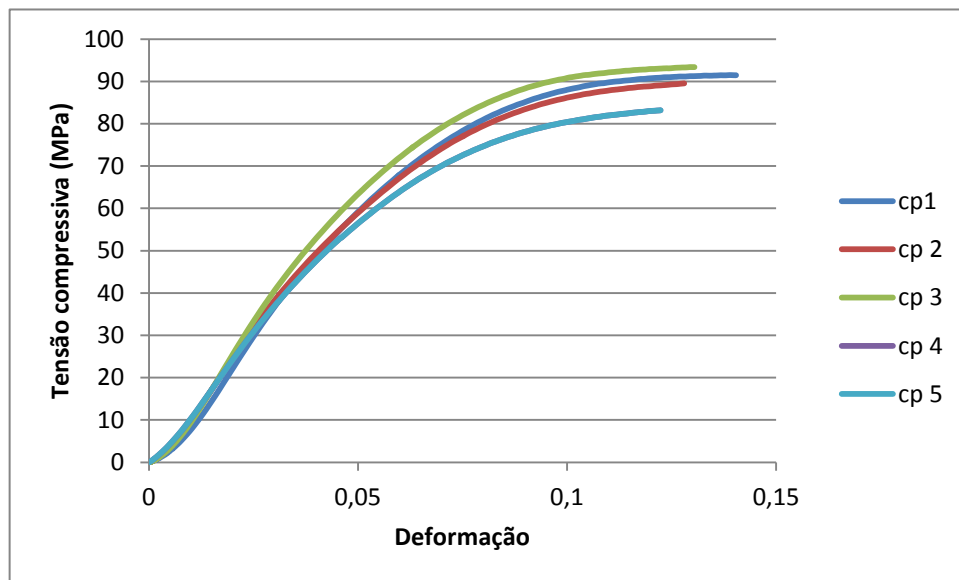


Figura 20- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à compressão para resina epoxídica DGEBA/TEPA

Amaral (2014) em sua pesquisa identificou um maior módulo de elasticidade e também maior resistência ao impacto do sistema epoxídico TEPA quando comparados com outros sistemas epoxídicos, como a TETA (Tetraetilenotetramina). Este fato ocorreu em virtude da TEPA apresentar menor densidade de entrecruzamento e maior massa molar dos segmentos entre os pontos de entrecruzamento. A alta funcionalidade da TEPA, grau 7, permite ligações cruzadas em maior intensidade, gerando um material com propriedades consideráveis quando comparadas com outras resinas. O valor obtido por este pesquisador no módulo de elasticidade para TEPA foi de $2,3 \pm 0,1$ GPa, já para a tensão de escoamento obteve-

se o valor de $95,6 \pm 0,1$ MPa e para a tensão máxima de ruptura, $100,8 \pm 0,1$ MPa. Vale ressaltar, que as pequenas diferenças encontradas no valor de módulo de elasticidade e também na tensão de ruptura podem estar relacionadas ao tamanho do corpo de prova e formato do mesmo, já que Amaral (2014) utilizou corpos cilíndricos, diferentemente dos cúbicos utilizados nesta pesquisa, gerando valores um pouco diferenciados.

A Tabela 12 mostra o valor médio \pm erro padrão de resistência à flexão para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA.

Tabela 12- Valores de resistência à flexão para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA (média \pm erro padrão)

Corpo de prova	Resistência à Flexão (MPa)
01	114,6
02	103,3
03	85,2
Média	101,1 \pm 14,8

González *et al.* (2007) pesquisando sobre as resinas epoxídicas, também encontrou maior rigidez para o sistema DGEBA/TEPA quando comparado com o sistema DGEBA/TETA. Para ensaios de flexão para o sistema DGEBA/TEPA, o autor encontrou como módulo de elasticidade o valor de $2,9 \pm 0,1$ GPa e para o valor de tensão de ruptura o valor de $100 \pm 2,7$ MPa, demonstrando as excelentes características mecânicas deste sistema epoxídico. Foi obtido o valor de módulo de elasticidade de $1,8 \pm 0,3$ GPa, demonstrando a baixa rigidez da resina epóxi, já para o valor de tensão de ruptura foi encontrado o valor de $103,4 \pm 14,8$ MPa, conforme observado na Figura 21. Tais resultados demonstram a grande estabilidade mecânica que a resina epoxídica possui, apresentando resultados satisfatórios dentro da faixa encontrada por outros autores além de ter características compatíveis para ser utilizada como matéria prima na confecção de rochas artificiais.

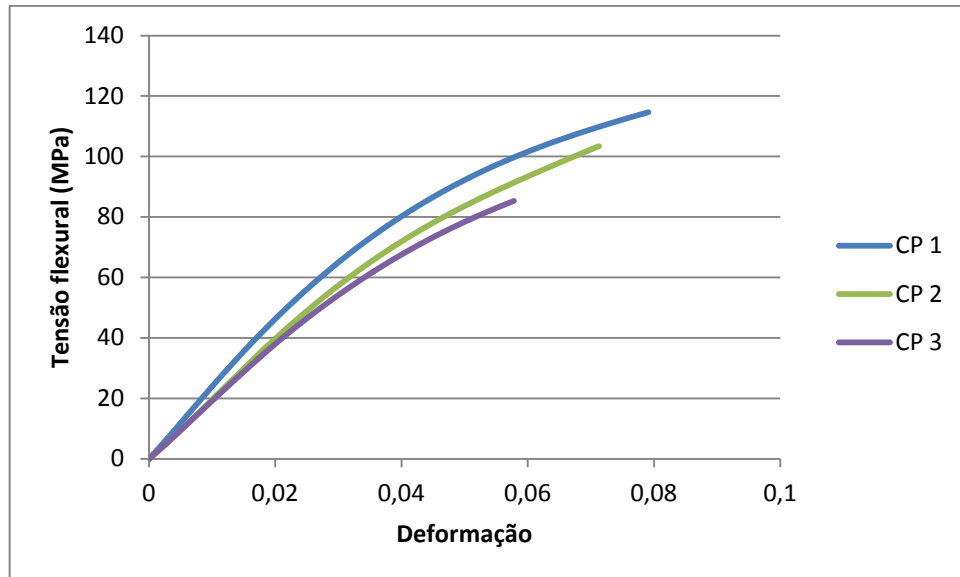


Figura 21. Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para resina epoxídica DGEBA/TEPA

4.2 Propriedades das Placas de Mármore Artificial

4.2.1 Propriedades físicas

A Tabela 13 mostra os valores médios \pm erro padrão obtido para o mármore artificial produzido na metodologia de vibro compressão a vácuo.

Tabela 13- Valores dos ensaios físicos para o mármore artificial produzido com 80% de resíduo calcítico e 20% de resina epoxídica

Corpo de prova	Densidade (g/cm ³)	Absorção de água (%)	Porosidade Aparente (%)
1	2,21	0,02	0,04
2	2,24	0,05	0,12
3	2,17	0,03	0,08
4	2,24	0,05	0,12
5	2,21	0,04	0,10
6	2,23	0,05	0,12
7	2,24	0,05	0,13
8	2,24	0,04	0,09
9	2,24	0,06	0,13
10	2,22	0,06	0,14
11	2,22	0,04	0,09
Média	2,23 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01	0,11 \pm 0,03

A média do resultado de densidade aparente obtido para o mármore artificial produzido foi de $2,23 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, ou seja, 8% inferiores aos relatados pelos fabricantes de mármore composto que informam valores de densidade entre 2,4 e $2,5 \text{ g/cm}^3$. A menor densidade encontrada acarreta em um material com menor peso por metro quadrado, ou seja, mais leve. Lee *et al.* (2008) durante suas pesquisas de material artificial, variou níveis de pressão de compressão, nível de vácuo e frequência de vibração no processo produtivo, e assim encontrou valores variando de 2,03 a $2,45 \text{ g/cm}^3$. Tal autor inferiu que valores maiores de pressão de compressão influenciam na compactação de materiais, proporcionando materiais mais densos. Ribeiro e Rodriguez (2015) utilizando o mesmo resíduo calcítico (80% em peso) com uma resina em poliéster obteve o valor de $2,35 \text{ g/cm}^3$. Desta forma, o valor encontrado de densidade para esta pesquisa está abaixo do valor informado pelos fabricantes, mas está dentro da faixa encontrado por Lee *et al.* (2008).

Com relação ao valor de absorção de água do mármore artificial produzido, foi encontrado o valor de $0,05 \pm 0,01\%$. Este valor está 45% abaixo do mínimo esperado para o mármore artificial industrializado. Isto porque os valores informados pelos fabricantes de mármore artificial encontram-se na faixa de 0,09 a 0,40% (Alicante, 2015), comprovando a baixa absorção de água do material produzido devido aos valores encontrados. De acordo com Chiodi e Rodriguez (2009), um valor abaixo 0,1% possui uma qualidade muito alta, sendo assim, o valor obtido esta duas vezes abaixo nesta classificação, comprovando a baixa absorção de água para atuação como material de revestimento.

O valor encontrado para absorção de água também está inferior ao recomendado para o mármore calcítico natural (material prima regulamentado pela ASTM C503) que deve ter o valor de absorção menor ou igual a 0,20% (ASTM C503, 1999). Lee *et al.* (2008) mudando as variáveis de produção encontrou valores entre 0,01 a 0,20%. Borsellino *et al.* (2009) utilizou resíduos de mármore e epóxi e obteve como resultado o valor de 0,25%. Já comparando com Ribeiro *et al.* (2014 b,c), o mesmo registrou a média de $0,19 \pm 0,02\%$. Considerando que Ribeiro *et al.* (2014) utilizou o mesmo resíduo calcítico e apenas variou a resina, já que o mesmo utilizou a resina poliéster, infere-se que a baixa absorção de água e do nível de porosidade encontrados nesta pesquisa indicam uma boa compactação e distribuição do resíduo calcítico na resina epóxi utilizada, melhor até que na resina

poliéster utilizado por este autor. Este fato relatado favorece a resistência do mármore artificial, em virtude de menores espaços vazios que podem servir de concentradores de tensão.

Para a porosidade aparente foi encontrado um valor médio de $0,11 \pm 0,03\%$, mostrando excelentes propriedades físicas do mármore artificial formulado. O baixo nível de porosidade pode indicar uma boa aderência entre o resíduo e a resina epóxi. Ribeiro (2011) utilizando a tecnologia de RTM, recomendada para cargas fibrosas e não particuladas, não obteve uma adesão satisfatória das partículas de mármore a resina poliéster, encontrando um valor de porosidade mais elevado, na média de $8,28 \pm 0,75\%$, fato que prejudicou as propriedades do material pesquisado.

Já Chiodi e Rodriguez (2009) classificam que materiais de revestimento de qualidade alta devem ter porosidade abaixo de 0,5%, portanto o resultado encontrado está três vezes abaixo deste valor.

4.2.2 Propriedades mecânicas

Na Tabela 14 há a descrição do valor médio \pm erro padrão de resistência à flexão encontrada para o mármore artificial produzido sem ação do vácuo e compactação na proporção de 80% resíduo de mármore calcítico e 20% de resina epoxídica.

Tabela 14- Valores de resistência à flexão para o mármore artificial produzido com 80% de resíduo calcítico e 20% de resina epoxídica

Corpo de prova	Resistência à Flexão (MPa)
01	30,5
02	37,4
03	33,4
04	30,6
05	31,4
06	32,2
Média	31,8 \pm 2,5

No teste de resistência à flexão em três pontos foi obtido o valor de $31,8 \pm 2,5$ MPa, valor superior ao mínimo esperado para o mármore calcítico natural normatizado pela ASTM C503 (1999) que deve ser superior a 7MPa. O resultado

obtido indica uma baixa dispersão dos resultados e uma considerável estabilidade mecânica do material artificial produzido em virtude das ligações cruzadas geradas pela resina epoxídica. Vale destacar que foi identificado um aumento considerável da propriedade mecânica quando comparado ao mármore natural, em virtude da inferência que o grau de interligações moleculares aconteceu eficientemente entre a resina e a carga.

Chiodi e Rodriguez (2009) na classificação de rochas ornamentais de revestimento relataram que materiais com resistência à flexão acima de 20MPa possuem alta resistência, como o valor obtido para o material alternativo está 60% acima deste valor, um resultado satisfatório foi obtido.

O módulo elástico obtido foi de $14,5 \pm 1,1$ GPa, indicando um material rígido para testes de flexão. A mistura deve apresentar características intermediárias entre seus componentes, no entanto o excelente recobrimento e adesão das partículas de mármore juntamente ao epóxi propiciou uma interação benéfica entre as fases acarretando um módulo elástico consideravelmente superior ao encontrado nos mármore naturais e também para a resina epóxi. A Figura 22 mostra o intervalo de confiança (médio \pm erro padrão) para o Teste de Resistência à flexão.

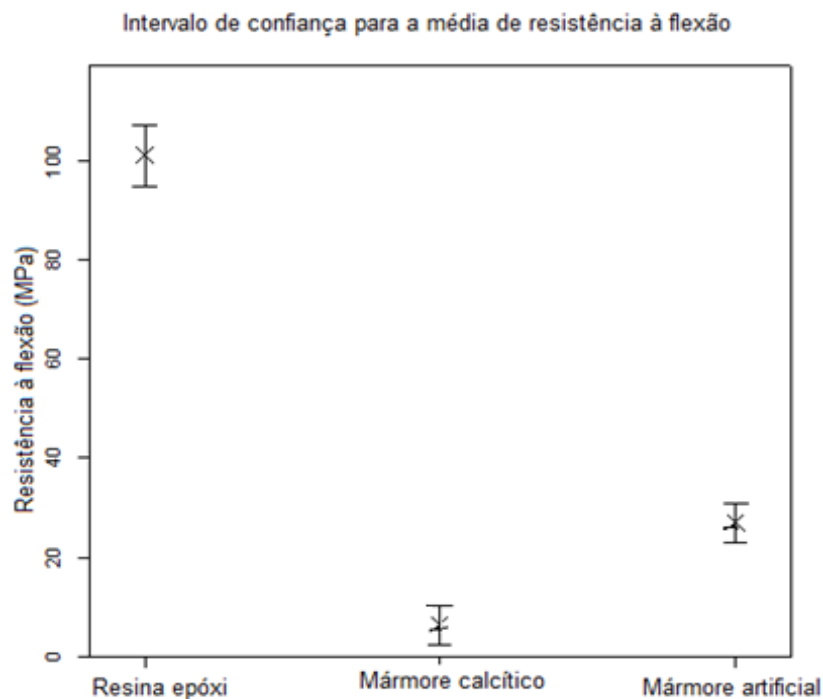


Figura 22- Intervalo de confiança para a média dos testes de flexão em três pontos (média \pm erro padrão).

A Figura 23 retrata o comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão encontrados para o mármore artificial.

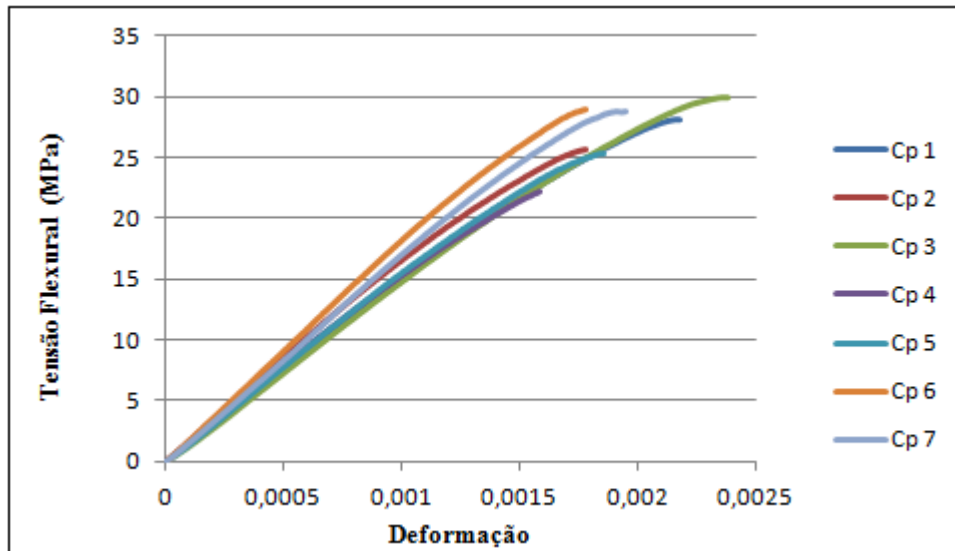


Figura 23- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica

Já Ribeiro *et al.* (2014 b,c) utilizando resíduos de mármore calcítico e resina poliéster obteve o valor de $21,5 \pm 1,9$ MPa para o mármore artificial. Outros fabricantes da rocha industrializada a base de mármore informam valores contidos dentro da faixa entre 13,6 até 17,2MPa (Revestimento de mármore composto, 2015), ou seja, o valor encontrado nesta pesquisa, que é de $31,8 \pm 2,5$ MPa, está acima do máximo esperado para um composto a base de mármore. Borsellino *et al.* (2009) utilizou resíduos de mármore e epóxi e obteve como resultados valores de resistência à flexão entre 10,6 e 22,2MPa, ou seja, o resultado obtido nesta pesquisa está 43,5% acima do esperado de acordo com os resultados dos fabricantes comerciais. Borsellino *et al.* (2009) no entanto não utilizaram a metodologia do vácuo durante a produção das placas artificiais, fato que justifica valores de flexão menores do que o encontrado no material artificial produzido nesta pesquisa que utilizou a metodologia de vibro compressão a vácuo e permitiu maior poder de ligação entre as matérias primas. Foi identificado no trabalho de Borsellino *et al.* (2009) que a falta do vácuo proporciona um material mais poroso e com mais vazios conectados que atuam como concentradores de tensões.

Na Tabela 15 há a descrição dos valores de resistência à compressão encontrada para cada corpo de prova.

Tabela 15 - Valores de resistência à compressão para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica

Corpo de prova	Resistência à compressão (MPa)
01	95,8
02	91,2
03	89,3
04	69,3
05	88,7
06	90,4
07	78,9
08	84,1
09	76,6
10	81,9
11	90,3
Média	85,2 ± 7,8MPa

Já no teste de resistência à compressão, o valor encontrado foi de $85,2 \pm 7,8$ MPa e como módulo elástico foi obtido o valor de $2,1 \pm 0,3$ GPa. Verifica-se que na confecção do mármore artificial a etapa de reticulação das cadeias da resina epóxi ocorreu de forma satisfatória proporcionando um alto grau de interligação das cadeias, fato que dificulta o escorregamento das disposições das partículas de resíduo de mármore calcítico quando são submetidos a ensaios de compressão. Já no mármore calcítico natural, os valores mais baixos de resistência à compressão demonstram que tal material teve maior facilidade quanto a mobilidade dos planos cristalinos no momento da submissão de esforços, característica oriunda das imperfeições entre suas partículas, fato que foi reduzido na confecção de materiais alternativos. A Figura 24 retrata o comportamento mecânico no ensaio de resistência à compressão para o mármore artificial.

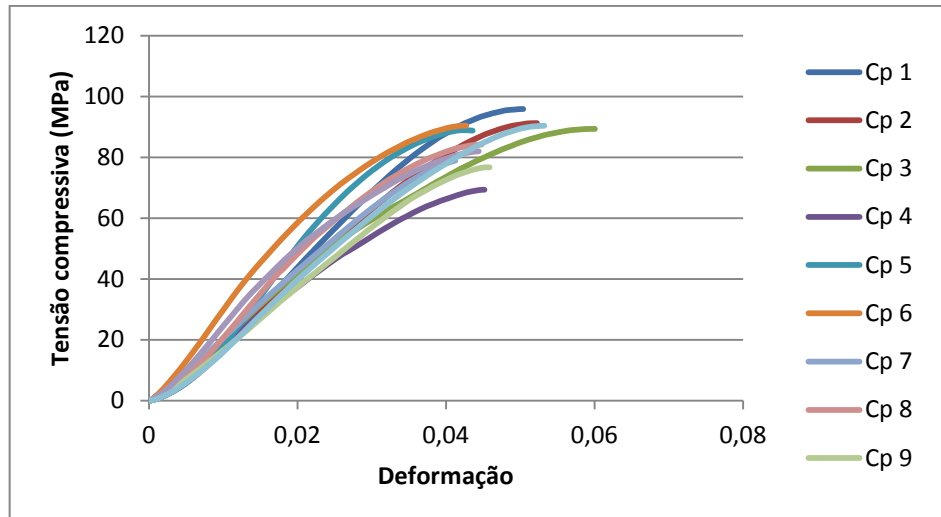


Figura 24- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à compressão para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica

Mesmo não existindo uma norma específica para classificação de resistência à compressão para rochas artificiais, Chiodi e Rodriguez (2009) relataram que para rochas ornamentais de revestimento, os valores classificados entre 70 e 130MPa possuem média resistência, classificação que caracterizaria o material dentro desta faixa.

Tal valor é consideravelmente superior a norma ASTM C503 que regulamenta que para mármore calcítico natural (matéria prima), os valores de compressão devem ser superiores a 52MPa (ASTM C503, 1999). Fabricantes fornecem valores de 97 até 131MPa (Revestimento de mármore composto, 2015), superior ao encontrado. Mas na pesquisa de Lee *et al.* (2008), o autor variando as condições de produção encontrou valores de 78,7 até 151,3MPa. Vale destacar que tal autor utilizou resíduos de granito e de vidro, que apresentam maior resistência mecânica que a carga calcítica utilizada neste trabalho. Já Ribeiro *et al.* (2014 b,c) encontrou em suas pesquisas a resistência de $77,9 \pm 6,1$ MPa, registrando uma taxa de 9,4% abaixo do valor registrado para este material alternativo produzido a base de resina epóxi. Mesmo utilizando o mesmo resíduo de mármore que Ribeiro *et al.* (2014 b,c), a resina variou e a epóxi apresentou maior resistência e menor dispersão dos valores que a poliéster utilizada por este autor, melhorando as características mecânicas do material alternativo.

A Figura 25 mostra o intervalo de confiança (média \pm erro padrão) para as matérias primas e o material alternativo artificial produzido, demonstrado o satisfatório intervalo obtido para testes de resistência à compressão.

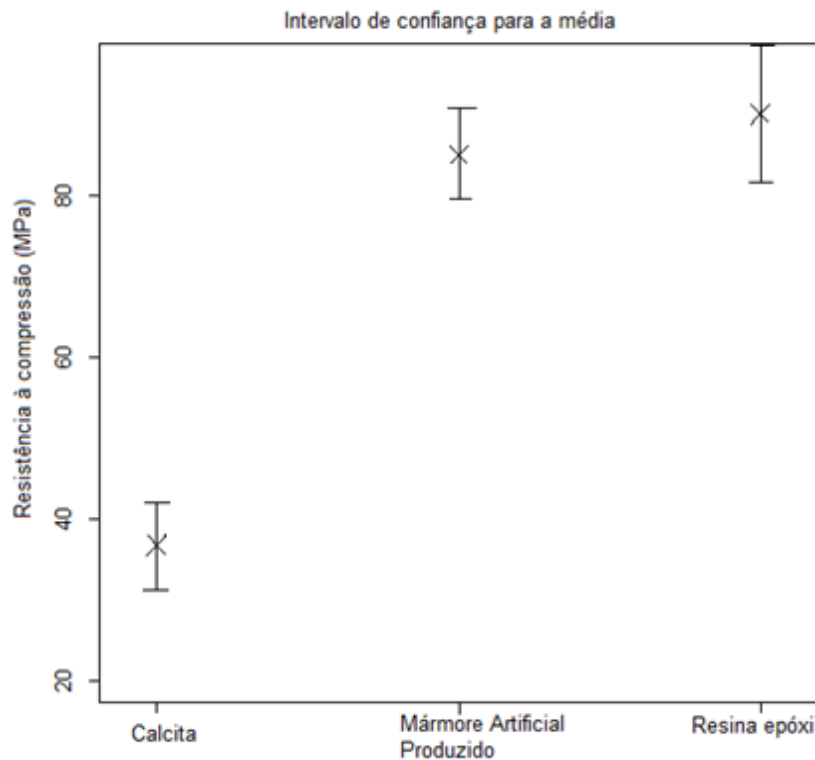


Figura 25- Intervalo de confiança para a média dos testes de compressão(média \pm erro padrão).

4.2.3 Desgaste abrasivo

Apesar de não existir norma que apresente limites para o desgaste abrasivo, Chiodi Filho e Rodriguez (2009) publicou um trabalho que apresentou parâmetros tecnológicos para a utilização de rochas ornamentais em revestimentos de pisos. Tais autores dizem que para piso de alto tráfego, o desgaste deve ser menor que 1,5mm, para tráfego médio deve ser menor que 3mm e para baixo tráfego o desgaste deve ser menor que 6mm.

Desta forma, seguindo os parâmetros tecnológicos descritos, o mármore artificial produzido pode ser utilizado para pisos de alto tráfego devido ao baixo desgaste apresentado, sendo inferior a 1,5mm na pista de 1000m, conforme descrito na Tabela 16. O resultado obtido foi altamente satisfatório já que o desgaste apresentado por este produto é pequeno mesmo sobre ambientes de alto tráfego.

Tabela 16 - Valores de desgaste abrasivo do tipo Amsler para o mármore artificial produzido com 80% resíduo calcítico e 20% resina epoxídica

Mármore Artificial produzido	Desgaste Abrasivo	
	500m	1000m
1	0,5mm	1,2mm
2	0,7mm	1,5mm
Média geral em 500m	0,6mm	1,4mm

Em relação a outros mármore artificiais produzidos, Ribeiro (2011) confeccionando uma material artificial a base de poliéster insaturado e partículas dolomíticas, encontrou valores de 2,5 e 5,7mm como desgaste da espessura na pista de 500 e 1000 m, respectivamente, cerca de quatro vezes maior que o encontrado para este estudo. Vale ressaltar que o este autor utilizou resíduos do mármore dolomítico que apresenta dureza ao risco superior à da calcita, devendo apresentar teoricamente maior resistência que o material a base de calcita. O desgaste maior encontrado por este pesquisador está relacionado à grande porosidade que foi encontrada em seu material que não teve uma boa adesão e também devido ao uso da resina poliéster juntamente com o solvente, fato que pode ter prejudicado o entrecruzamento das ligações químicas do compósito.

4.2.4 Determinação do conteúdo calcítico (TGA), propriedades térmicas

As perdas de massa no gráfico (Figura 26) são provenientes da decomposição da resina DGEBA-TEPA, do mármore natural calcítico e do mármore artificial produzido.

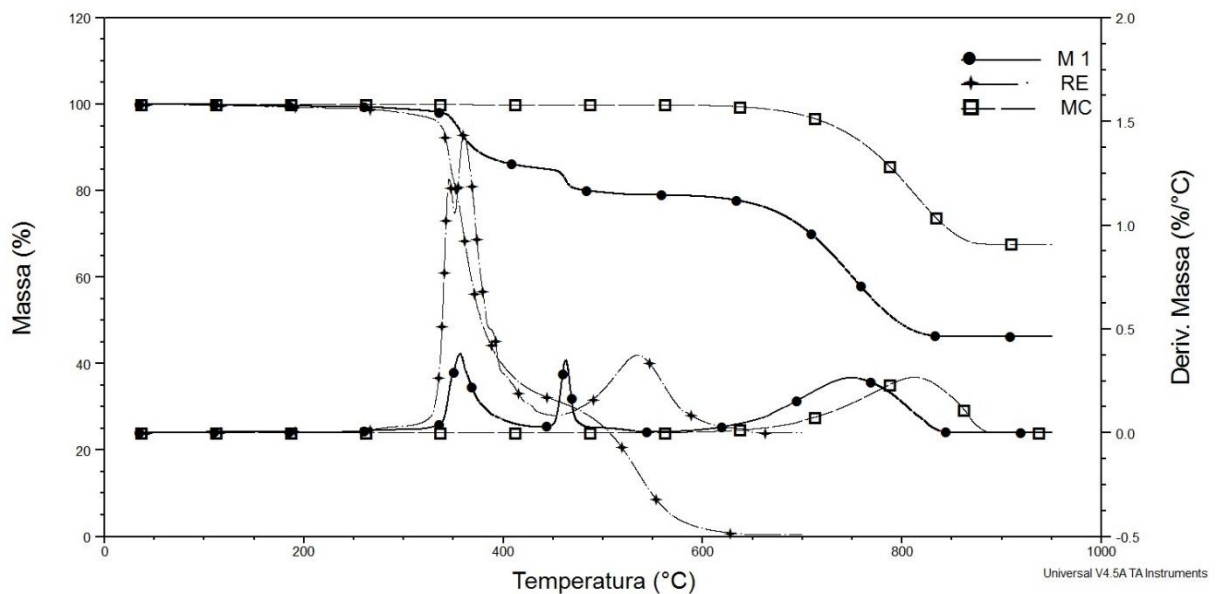
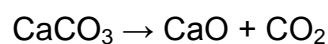


Figura 26- Resultados de termogravimetria para mármore calcítico (MC), resina epóxi (RE) e mármore artificiais produzidos (M).

A curva do mármore calcítico natural (MC) apresenta uma perda de massa de 45% da massa em 830°C em virtude da decomposição do carbonato em óxido. A transformação do carbonato de cálcio em óxido se dá seguinte forma:



O comportamento observado para o mármore natural calcítico nesta pesquisa segue o mesmo comportamento observado por Souza e Bragança (2013) na calcita com 57% de CaO, em que foi observado uma perda de aproximadamente 43% em peso em torno de 850°C. Barcina *et al.* (1997) também observou perfil semelhante para o calcário, observando uma perda de cerca de 44% em peso na temperatura aproximada de 800°C. Ribeiro e Rodriguez (2015) também realizaram uma pesquisa com mármore calcítico natural e obtiveram 44% de perda de massa em aproximadamente 850°. As oscilações nos valores são próprias de um material natural.

Já a curva (RE) representando a resina epóxi registra uma primeira perda de massa, 70%, na temperatura de 380°C, devido a degradação da resina. Já a 550°C, a perda registrada de 90% está associada a combustão dos resíduos da degradação

anterior (Ribeiro, 2015).

A primeira etapa da curva termogravimétrica do mármore artificial produzido mostra uma perda de massa de 20% na temperatura de 480°C referente a degradação da resina utilizada como aglomerante. A segunda fase, entre 680 e 800°C, mostra uma perda de massa de 40% da massa, devido a decomposição dos carbonatos em óxido.

Ribeiro e Rodriguez (2015) analisando o comportamento do mármore artificial a base de mármore calcítico e resina poliéster registrou um comportamento condizente com o obtido neste trabalho. Tais autores registraram em sua pesquisa, na primeira queda da curva do gráfico uma perda de cerca de 20% em massa para materiais com porcentagem de 20% resina em sua produção, proveniente da queima da resina; já na segunda queda da curva do gráfico para o mármore artificial foi observada uma redução de massa em torno de 44% na temperatura entre 650 e 850°C de massa remanescente oriunda através da decomposição de CaCO_3 em óxidos.

4.2.5 Análise dinâmico mecânica- DMA

O estudo preliminar feito para determinar as condições de cura do sistema DGEBA-TEPA foi realizado com auxílio de ensaios dinâmico-mecânico (Figura 27).

As condições foram selecionadas atendendo a menor temperatura e tempo de cura. A análise realizada para o segundo aquecimento não mostrou mudanças apreciáveis na rigidez do material, ou seja, a temperatura máxima de $\tan \delta$ (temperatura de transição vítrea) não sofreu mudanças, considerando que a resina apenas formará uma interface entre as partículas de mármore calcítico, dando uma maior flexibilidade ao mármore artificial em relação ao mármore natural.

Segundo Santos *et al.* (2011) as rochas artificiais se comportam mais como um "material elástico-plástico" se comparadas com o comportamento frágil-elástico das rochas naturais. Isso porque com o aumento da temperatura, a interface polimérica tem influência no comportamento reológico das propriedades mecânicas do "cimento o agregado", tornando-os mais resistentes que as rochas naturais.

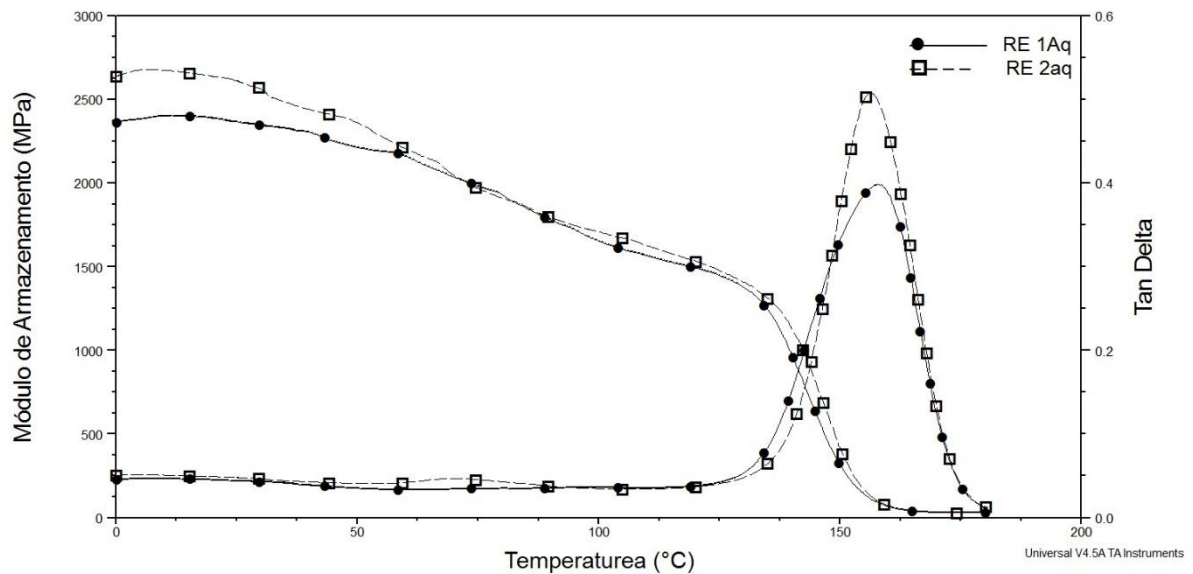


Figura 27- Análise da resina (1Aq) e (2Aq) em processo de DMA

Através dos ensaios dinâmico mecânico (Figura 28), foi realizado o estudo comparativo entre o mármore natural e o mármore artificial. Se observa para o mármore artificial um comportamento elástico a temperaturas inferiores 120°C com um módulo de armazenamento próximo a 12000MPa praticamente constante até a temperatura de transição vítrea do agente agregador das partículas calcíticas, a resina DEGBA-TEPA.

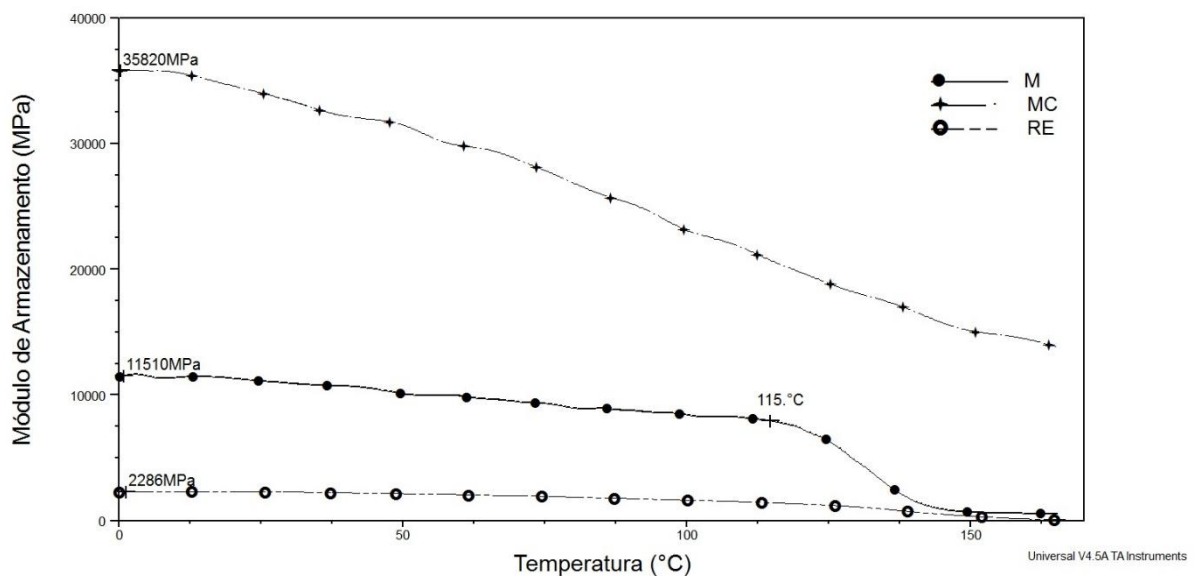


Figura 28- Resultados de DMA para mármore calcítico, resina epóxi e mármore artificial produzido

O mármore natural calcítico (MC) apresenta um módulo de armazenamento bem maior de 36000MPa denotando uma queda progressiva com o aumento da temperatura provavelmente associado a estrutura porosa deste material e mantendo suas características elásticas em toda a faixa de temperatura do objeto de estudo.

O comportamento do modulo de amortecimento (tan delta) (Figura 29) é analisado para o mármore artificial e para a resina DGEBA-TEPA que apresentam a contribuição viscosa diferentemente do mármore natural no qual não se aprecia esta contribuição prevalecendo o caráter elástico frágil do material.

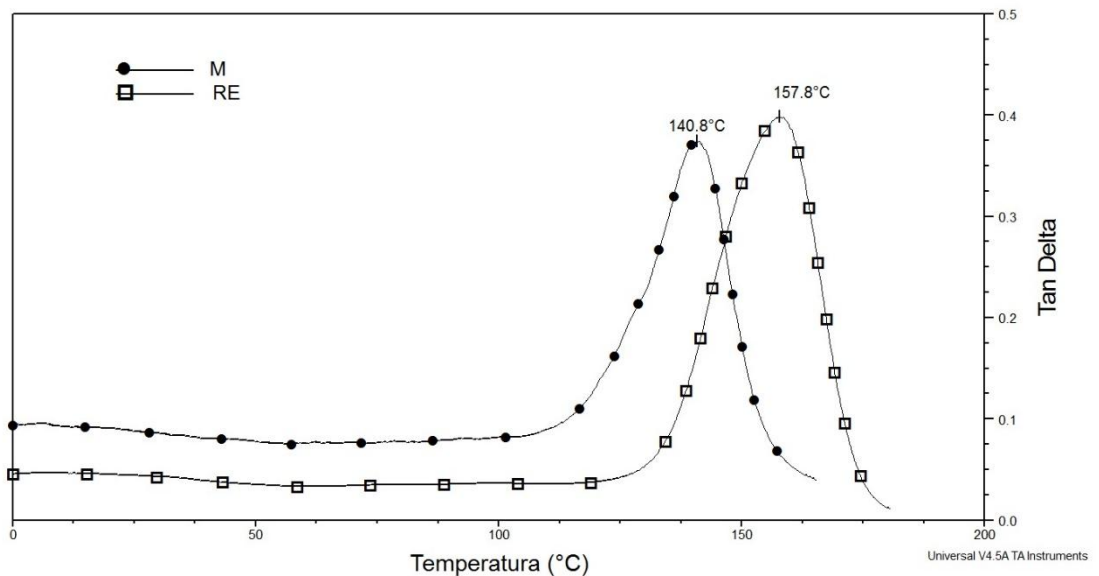


Figura 29- Tan Delta para resina epóxi e o mármore artificial produzido

O comportamento observado (Figura 29) é complexo. O mármore artificial apresenta uma interface DGEBA-TEPA na qual se comparamos com a resina sem as partículas calcíticas apresenta uma menor temperatura de transição vítrea. Se considerarmos que as condições de cura foram previamente estabelecidas e controladas no processo de formulação do mármore artificial, a possibilidade de explicar este comportamento é a absorção de uma fração do endurecedor (TEPA) pelos resíduos originando uma relação não estequiométrica DGEBA-TEPA de menor grau de entrecruzamento, o que apesar do atrito originado pelos resíduos na superfície que ancora parcialmente os movimentos conformacionais dos segmentos de cadeia da rede DGEBA-TEPA, a estrutura está menos “rígida” que na resina curada estequiometricamente.

A menor intensidade observada para a $\tan \delta$ da resina no mármore artificial reforça esta interpretação no que deve esperar-se uma maior dissipação de energia por atrito entre a interface e as partículas calcíticas.

Ribeiro e Rodriguez (2015) também fizeram ensaios dinâmicos mecânicos nos mármore artificiais produzidos a base de mármore calcítico e resina poliéster, na resina poliéster e em corpos de prova de mármore calcítico. Para o mármore calcítico, o comportamento foi semelhante ao identificado nesta pesquisa, já que apresentou um módulo de armazenamento de 33000MPa registrando uma queda progressiva com o aumento da temperatura em decorrência provavelmente da estrutura porosa do mármore calcítico e preservando as características elásticas em toda a faixa de temperatura. Já para a resina poliéster utilizada pelo autor, foi identificado um módulo de armazenamento de 2000MPa, um módulo menor, demonstrando a baixa rigidez da resina e que o comportamento elástico do sistema permaneceu até atingir a temperatura de transição vítrea. Para o mármore artificial produzido a partir de resina poliéster e mármore calcítico, foi obtido um módulo de armazenamento de 13000MPa que se manteve constante até a temperatura de transição vítrea do agente agregador das partículas calcíticas, a resina poliéster.

4.2.6 Teste de microdureza Vickers

O Teste de microdureza Vickers representa um parâmetro que expressa à resistência à deformação do material de encontro a uma força concentrada em sua superfície. Determina-se então o Número Vickers (HV) pela razão entre a carga (kgf) e a área superficial da impressão (mm^2). A Tabela 17 mostra os valores médios \pm erro padrão para cada material: a resina epóxi, o mármore calcítico natural e o mármore artificial produzido.

Tabela 17 -Valores de microdureza Vickers

Material	Média de microdureza Vickers (HV- Vickers Hardness)
DGEBA + TEPA	16 ± 2
Calcita	136 ± 16
Mármore artificial	152 ± 16

Amaral (2014) obteve o valor de 18HV para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA, valor semelhante ao encontrado nesta pesquisa que foi de 16 ± 2 HV, demonstrando ser um material macio, permitindo com facilidade a penetração do diamante quando comparado ao compósito produzido com carga calcítica.

O mármore artificial registrou o valor de 152 ± 16 HV, demonstrando ser um material que apresenta maior resistência à deformação do que ambas as matérias-primas utilizadas, seja o resíduo de mármore que apresentou o valor de 136 ± 16 HV, ou a resina epoxídica DGEBA/TEPA descrita anteriormente.

Houve uma dispersão considerável nos resultados do mármore calcítico natural e no artificial desenvolvido. Tal fator pode ter ocorrido em virtude da orientação dos grãos na superfície do compósito que ao serem submetidos a indentação de diamante, apresentaram comportamentos diferenciados em virtude do formato, tamanho e orientação dos mesmos. Vale destacar que proporções diferenciadas de granulometria foram utilizadas visando maior fator de empacotamento e melhores propriedades mecânicas. O resultado obtido demonstra que o compósito produzido adquiriu propriedades de microdureza considerável e que dependendo do local de utilização do mármore, seja industrial ou residencial, tal propriedade elevada de microdureza pode ser fator de escolha pelo consumidor/cliente de acordo com a necessidade de utilização das placas de mármore.

A Figura 30 mostra o intervalo de confiança (valor médio \pm erro padrão) para o Teste de Dureza Vickers para o mármore artificial comercial, o mármore calcítico natural e também para a resina epóxi.

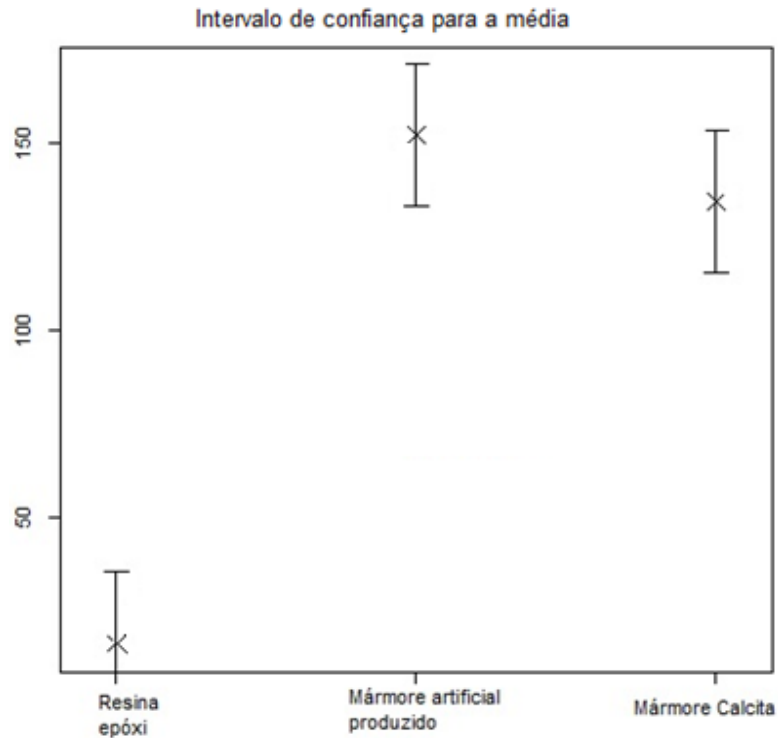


Figura 30- Intervalo de confiança para a média de dureza para mármore calcítico, resina epóxi e mármore artificial produzido (média \pm erro padrão)

Amaral (2014) destaca que tanto as características microestruturais quanto as propriedades mecânicas possuem particular importância nas propriedades dos materiais artificiais quanto a caracterização, então tal teste apresenta suas peculiaridades e representa um fator importante de caracterização do material.

4.2.7 Resistência ao impacto de corpo duro

O teste de resistência ao impacto de corpo duro é necessário para a identificação da capacidade de absorção de choque do material assim como de sua coesão. Desta maneira, é possível a utilização de rochas mais resistentes em ambientes sujeitos a este tipo de solicitação, como em ambientes comerciais ou aeroportos.

Quanto ao resultado de resistência ao impacto de corpo duro, notou-se que a mármore artificial produzido apresentou rachaduras a partir da queda da esfera de aço de uma altura de 0,43m. Tal valor foi obtido através da média dos resultados das amostras ensaiadas. Considera-se tal valor como positivo, já que segundo os estudos de Frazão e Farjallat (1995), os valores ideais para granitos devem ser

superiores ou iguais a 0,4m. Vale destacar que o granito caracterizado por estes autores apresenta resistência superior a matéria-prima deste trabalho, no caso o mármore calcítico. A Tabela 18 apresenta os resultados individuais e a média para este ensaio de impacto de corpo duro.

Tabela 18 -Valores de Impacto de corpo duro

CP	Altura de ruptura (m)	Energia de ruptura (J)
1	0,45	4
2	0,40	4
3	0,45	4
Média	0,43	4
Desvio Padrão	0,03	0

4.2.8 Microestrutura do mármore artificial produzido

A Figura 31 (a, b, c, d) representam as micrografias coletadas por MEV da superfície de fratura da amostra do mármore artificial produzido na pesquisa.

Não foram encontrados poros evidentes o que pode indicar que a fratura possa ter ocorrido em virtude por falta de adesão, ou a não existência de uma interface de resina deixando em contatos as partículas gerando microcavidades que possam ter atuado como concentradores de tensão. As superfícies de fratura apresentadas registram superfícies de fraturas intragranular com rompimento mecânico em virtude da sollicitação mecânica, além de partículas bem aderidas a resina, demonstrando a efetiva adesão interfacial apresentado mármore artificial. Tal fato está diretamente relacionado aos valores satisfatórios de resistência à compressão e resistência em flexão em três pontos que foram obtidas.

As interações interfaciais satisfatórias influenciam nas propriedades mecânicas dos compósitos. A força da ligação adesiva pode ser um dos fatores influenciadores da interação. Assim, através do molhamento de contato há a aproximação resina/partícula (Miller *et al.*, 1988).

Através de um molhamento perfeito da carga calcítica pela resina epoxídica, o desempenho máximo de um material artificial pode ocorrer. Destaca-se que quanto mais forte for a interface resina/partícula, melhor as propriedades mecânicas dos compósitos (Debnath *et al.*, 2004). Verifica-se um molhamento eficiente no material

alternativo produzido através da análise das regiões de fratura pelas micrografias.

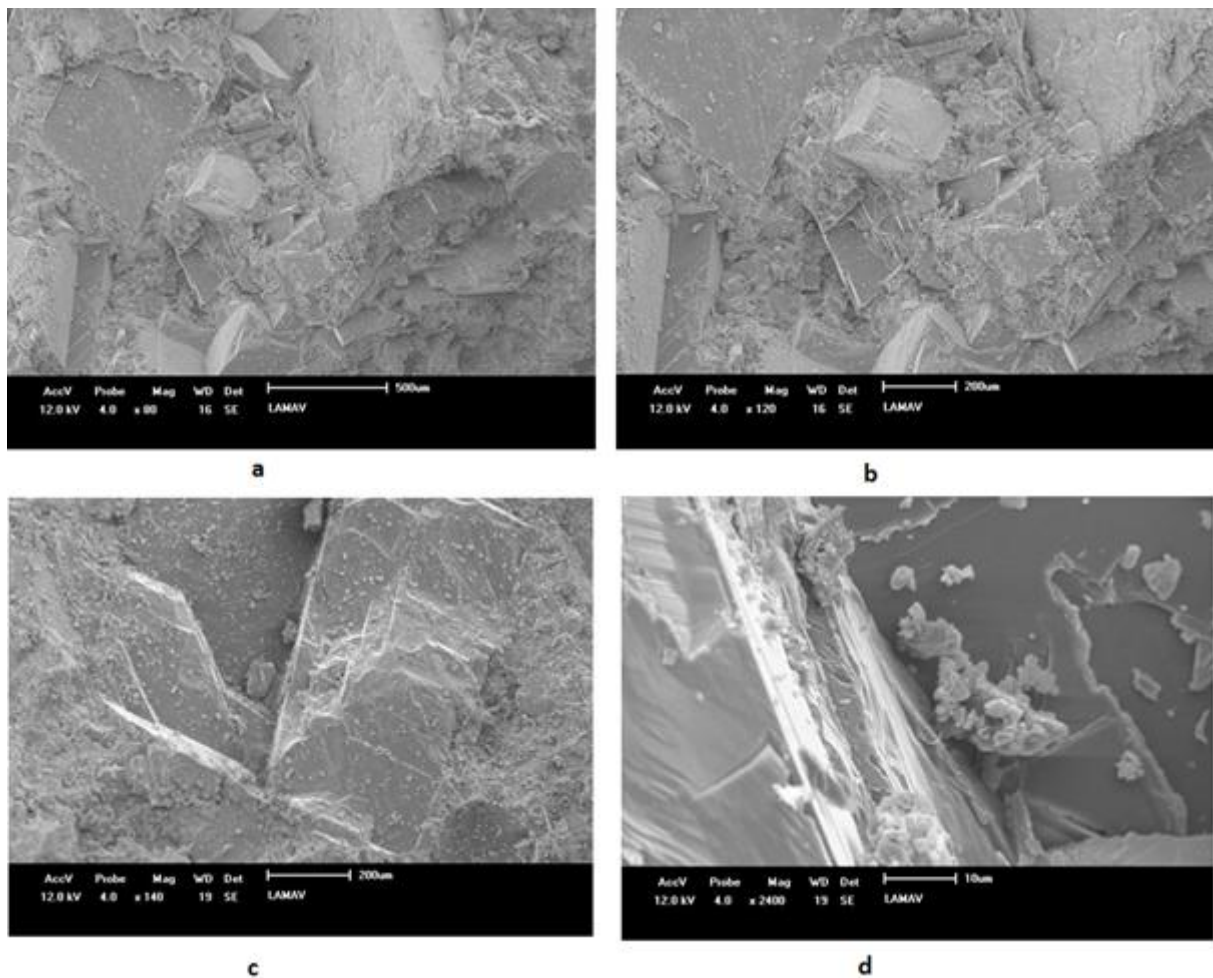


Figura 31 (a, b, c, d)- Micrografia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do mármore artificial produzido com aumentos de 80x (a), 120x (b), 140x (c) e 2400x (d)

Já a Figura 32 (a, b, c, d) representam as micrografias da seção transversal polida do material produzido, representando uma distribuição homogênea das partículas e também regiões de interface com poucas falhas na superfície, fato que está associado a baixa porosidade do material e proporciona características mecânicas dentro da faixa esperada para materiais artificiais. A resina aderiu aos poros do material artificial, e proporcionou a criação de um material com a superfície impermeável, dificultando a penetração de líquidos no material, fato característico de materiais artificiais que apresentam impermeabilidade e por isso são mais eficientes quanto à ação de manchas por umidade, que dificilmente ocorrem.

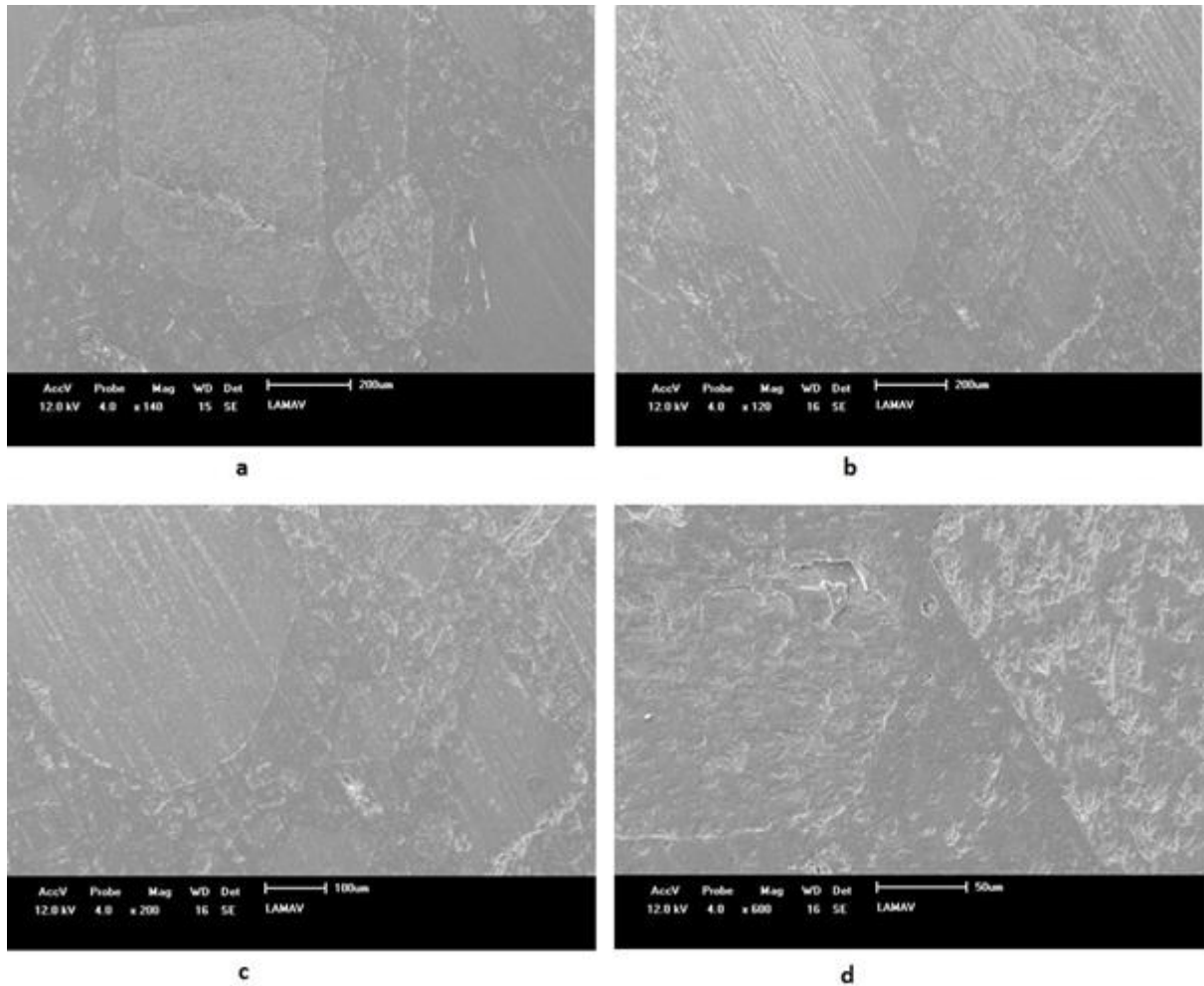


Figura 32 (a, b, c, d)- Micrografia eletrônica de varredura das superfícies polidas do mármore artificial produzido com aumentos de 140x (a), 120x (b), 200x (c) e 600x (d)

4.3 Avaliação do Teor de Carga na formulação

O mármore artificial deve adquirir propriedades intermediárias entre as matérias primas na metodologia de vibro compressão a vácuo. Em molde aberto, comportamento semelhante do mármore artificial foi observado, ou seja, propriedades intermediárias entre as matérias primas. Corpos de prova com maior teor de resina apresentaram melhores propriedades mecânicas em virtude de melhores propriedades mecânicas apresentadas pelo sistema epoxídico DGEBA/TEPA.

A Tabela 19 abaixo demonstra os valores médios \pm erro padrão obtidos para cada composição.

Tabela 19- Valores de resistência à flexão para diferentes composições

Corpo de prova	Resistência à Flexão (MPa) para a composição 80% resíduo e 20% resina	Resistência à Flexão (MPa) para a composição 70% resíduo e 30% resina	Resistência à Flexão (MPa) para a composição 60% resíduo e 40% resina
01	32,2	34,5	48,4
02	28,3	30,4	42,3
03	29,7	32,8	33,8
04	29,2	30,2	38,0
05	27,0	31,5	35,4
06	28,1	26,5	-
Média	28,8 ± 1,8	31,0 ± 2,7	39,6 ± 5,8

Na proporção de 80% resíduo e 20% resina epóxi sem a ação do vácuo e da compactação, foram obtidos os valores mecânicos de resistência à flexão de 28,8MPa. A produção dos corpos de prova sem a ação de compactação e do vácuo comprometeu a resistência mecânica do material. A falta do vácuo pode proporcionar um material mais poroso e com mais vazios interconectados que atuam como concentradores de tensões. Nesta mesma proporção de 80% resíduo calcítico e 20% de resina epóxi sob a metodologia de vibro compressão à vácuo, foi obtida uma média de resistência à flexão de 31,8 ± 2,5MPa, mostrando a influência que o vácuo e compactação podem proporcionar nas propriedades mecânicas, gerando resultados com taxas de crescimento de 10% na resistência à flexão apenas variando estas propriedades (vácuo e compressão).

Mesmo variando somente tais variáveis, esta proporção de 80% resíduo calcítico e 20% sistema epoxídico sem ação do vácuo e compactação, ainda apresenta vantagens sobre o mármore natural calcítico natural conforme encontrado na natureza que deve apresentar no mínimo 7MPa, ou seja, este valor obtido nestas condições de produção ainda está 311% acima deste valor esperado.

No trabalho de Ribeiro e Rodriguez (2015), os autores trabalharam com diferentes proporções de resina poliéster, 20 e 15%, já no quantitativo de resíduo, a proporção utilizada foi de 80 e 85%, respectivamente. Os autores identificaram comportamento semelhante ao encontrado nesta pesquisa, ou seja, maior quantitativo de resina proporciona produtos com melhores propriedades devido a melhor estabilidade mecânica condicionada pelo polímero. Sob a pressão de compactação de 1MPa, tais autores obtiveram o valor de resistência à flexão de 25,1

$\pm 0,6\text{MPa}$ e $17,7 \pm 1,0\text{MPa}$ para a composição de 80 e 85% de resíduo calcítico, respectivamente.

Borsellino *et al.* (2009) também produziu corpos de prova com carga calcítica em diferentes proporções (60%, 70% e 80% em peso), e fez uso resina epoxídica e poliéster como aglomerante. Comportamento semelhante também foi encontrado no trabalho destes pesquisadores, foi identificado que composições a base de mármore e com porcentagens de 40%, 30% e 20% de resina epoxídica apresentaram resistência à flexão de 22,2MPa, 17,7MPa e 10,6MPa, respectivamente. Já para composições a base de mármore e resina poliéster na porcentagem de 40%, 30% e 20%, foram apresentadas resistência à flexão de 30,7MPa, 21,8MPa e 16,6MPa, respectivamente.

Borsellino *et al.* (2009) identificaram que a maior quantidade de carga proporciona índices mais elevados de rigidez (módulo de elasticidade) devido as propriedades intrínsecas da carga. No entanto, vale destacar que a maior quantidade de carga também proporciona maior chance de trincas devido a interfaces entre a resina e o mármore que podem ocorrer insatisfatoriamente. Apesar de a resina poliéster ter apresentado maiores valores de resistência à tensão quando comparados com o epóxi em sua pesquisa, tal resistência não superou as excelentes características do sistema epoxídico que foram destacadas. Tais autores identificaram em micrografias de fratura que as misturas com poliéster apresentaram fraturas mais frágeis devido a maior porosidade identificada nestas misturas que foram atuando como concentradores de tensão, não permitindo uma propagação evidente de fratura. Assim, foi identificado pelos mesmos que a interface gerada pela resina epóxi com o resíduo permite uma quantidade menor de vazios quando comparado com o outro sistema, gerando estruturas que permite um comportamento mais previsível, com momento elástico linear no início e um declive menos acentuado na sequência da curva, inferindo rompimento das ligações até total rompimento no momento da fratura, ou seja, foi identificado um comportamento elástico-plástico para o material a base de resina epóxi/mármore em contraposição a tendência elástica com uma fratura frágil do material resina poliéster/ mármore.

A Figura 33 mostra o comportamento mecânico para cada corpo de prova com 80% resíduo e 20% resina epoxídica confeccionado sem vácuo e compactação no ensaio de resistência à flexão em três pontos.

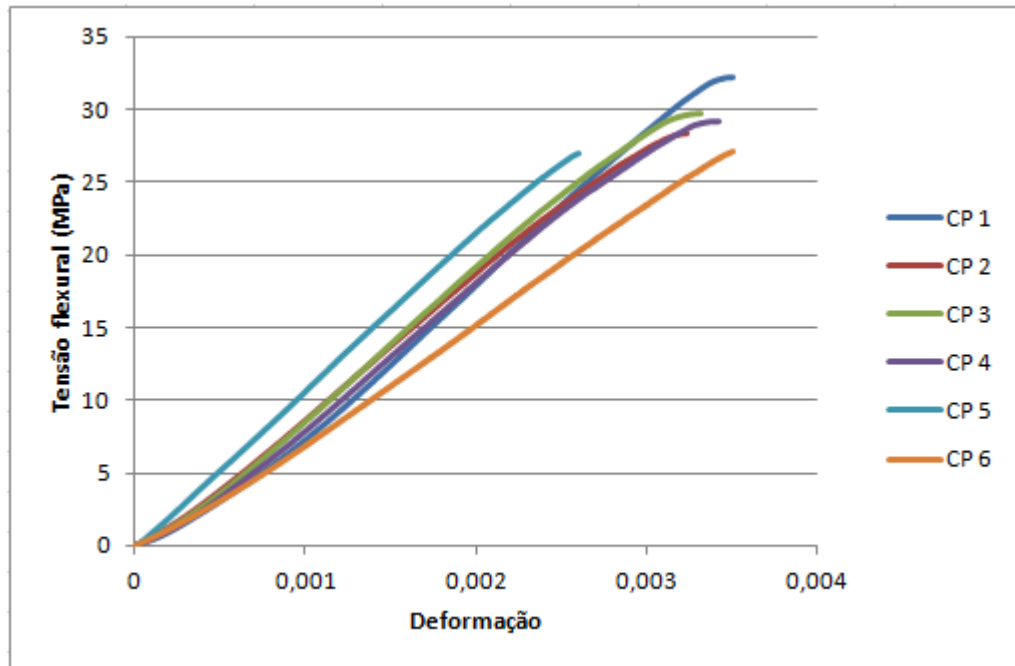


Figura 33- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido na proporção de 80% carga e 20% resina em peso.

Na proporção de 70% de carga e 30% resina em peso sem vácuo e compactação, foi obtido a média de resistência à flexão 31,8MPa, demonstrando as excelentes características mecânicas. A média do módulo elástico foi de 8,7GPa. Através deste resultado obtido de aproximadamente 31MPa, percebe-se o quanto a metodologia também influencia nos resultados, tal valor mesmo tendo 10% a mais em massa de resina, apresentou quase o mesmo valor de resistência conseguido com a proporção de 80% carga e 20% em resina mas sob outra metodologia, a ação de vibro compressão a vácuo. Esta metodologia citada demonstra grande importância ecológica e econômica, pois percebe-se que é possível a utilização de um quantitativo maior de resíduo com este método de fabricação, diminuindo os custos de produção com resina, além de possibilitar o uso de uma carga de baixo valor agregado e que representa um problema de descarte para as marmorarias na atualidade.

Avaliando a Figura 34, que representa o comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão, verifica-se uma baixa dispersão nos valores obtidos. Isto provavelmente se deu em função da estabilidade mecânica que foi gerada com a mistura da resina epóxi com a carga calcítica no processo produtivo sem ação do vácuo e da compactação. Pelo gráfico também é possível inferir que o módulo elástico seguiu um padrão bem semelhante, proporcionando estabilidade a rocha

alternativa produzida.

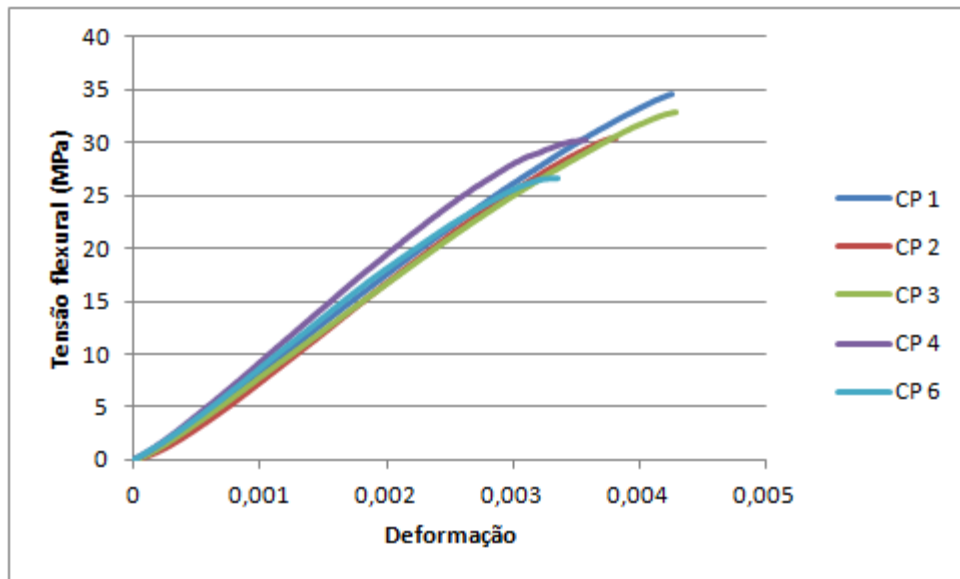


Figura 34- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido na proporção de 70% carga e 30% resina em peso.

Para a composição de 60% carga calcítica e 40% resina em peso as propriedades mecânicas também foram aumentadas em virtude da maior parcela de resina epóxi utilizada. Para o ensaio de resistência à flexão nesta proporção, foi obtido o valor de 39,6MPa.

A Figura 35 representa o comportamento de cada corpo de prova no ensaio de resistência à flexão na composição de 60% carga calcítica e 40% resina em peso sem ação do vácuo e da compactação. O módulo elástico desta composição foi registrado como 8,5GPa, caracterizando a rigidez do material avaliado.

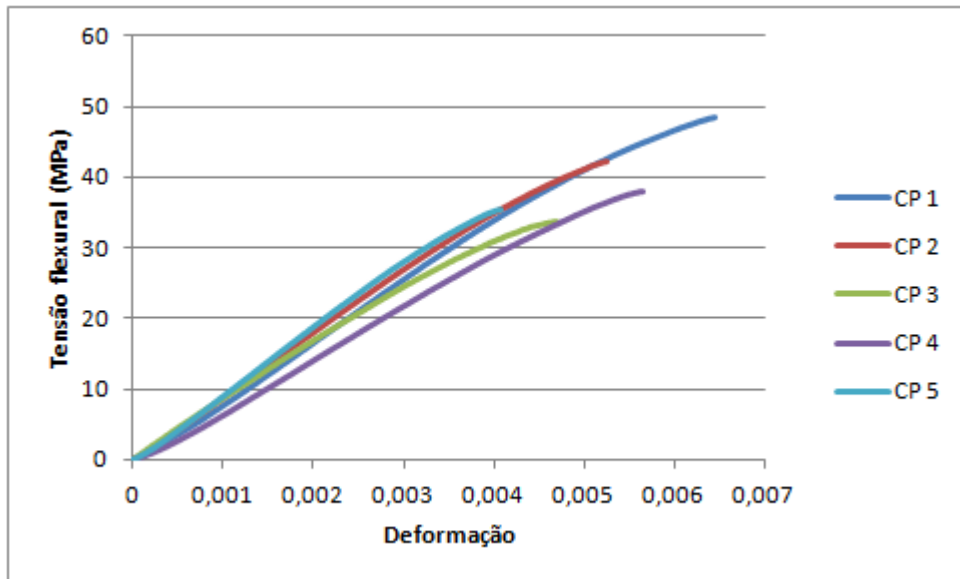


Figura 35- Comportamento mecânico no ensaio de resistência à flexão para o mármore artificial produzido na proporção de 60% carga e 40% resina em peso.

Avaliando a influência do teor de carga no mármore artificial, três composições diferentes foram produzidas sob a mesma metodologia, sem ação do vácuo e compactação devido a limitações do equipamento. Infere-se que a maior quantidade de resina, que possui excelentes propriedades mecânicas proporciona melhores propriedades e taxas mais altas de resistência mecânica, conforme se observa na Figura 36 mostrando o aumento da resistência à flexão à medida que aumenta a proporção de resina no material alternativo produzido. Isto ocorre em virtude que maiores quantidades de resina geram um molhamento da carga mais eficiente e com isso uma interface mais extensa é gerada no material alternativo.

O aumento da fração volumétrica do mármore calcítico (reforço) aumenta o módulo elástico do mármore artificial produzido. A carga em menor quantidade também proporcionou maior dispersão no material produzido, favorecendo a homogeneidade do sistema.

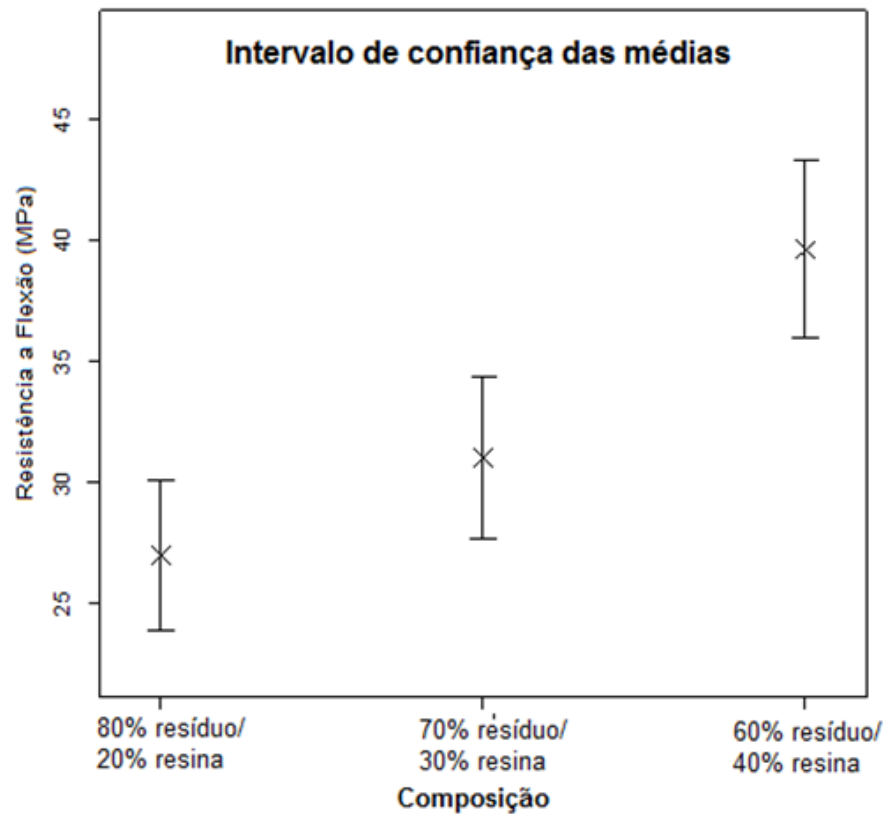


Figura 36- Intervalo de confiança para a média resistência à flexão para as matérias-primas e mármore artificial produzido sem vácuo e sem compactação (média \pm erro padrão)

4.3.1 Análise dinâmico mecânica- DMA

Analisando os resultados de DMA (Figura 37) para as diferentes composições na metodologia sem a ação do vácuo e da compactação, percebe-se que o módulo de armazenamento é afetado principalmente para as menores quantidades de resina no que provavelmente a resina apenas está formando uma fina interface, percebe-se que o módulo de elasticidade aumenta de acordo com o percentual de carga calcífica.

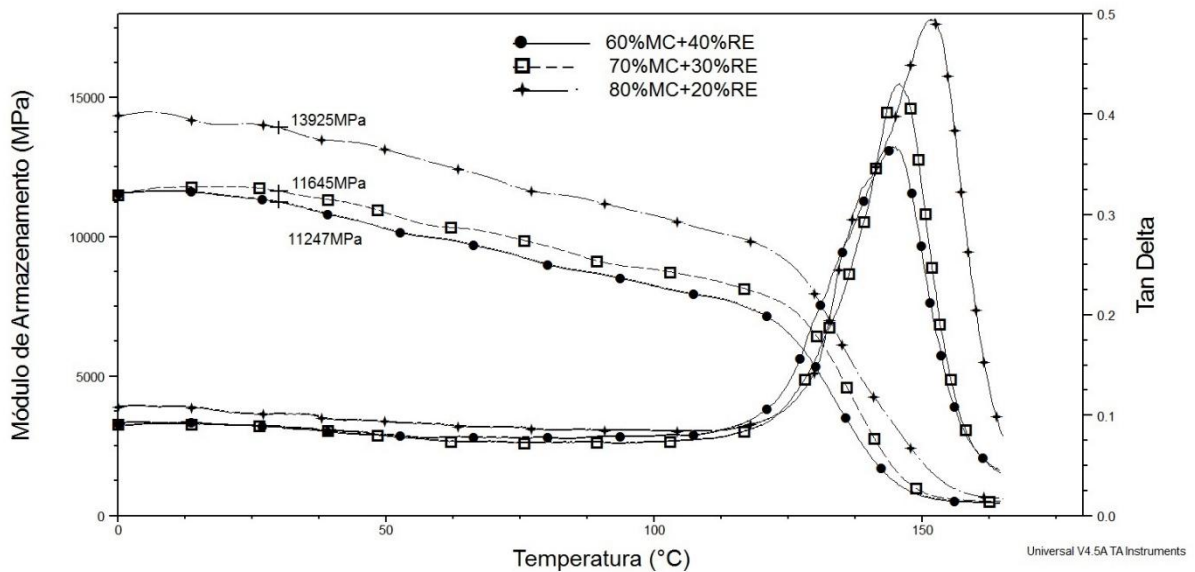


Figura 37- Resultados de DMA para avaliação do quantitativo de carga de mármore calcítico

Considerando o potencial desta técnica de ensaio (DMA) em relação a morfologia dos materiais é possível fundamentar a interpretação anterior observando a diminuição da intensidade do tangente delta nas diferentes formulações em relação à porcentagem de resina presente na formulação. Constata-se que no sistema com 40% de resina a intensidade é menor o que resulta um forte evidencia da perda de energia do sistema pelo atrito dos resíduos calcíticos com as cadeias da resina que formam a interface. A menor Tg é também uma forte evidencia das menores restrições da fase polimérica.

Avaliando a influência do teor de carga em materiais, Kajohnchaiyagual *et al.* (2014) variou o efeito do enchimento do polímero com variação em peso entre 50 e 83% em peso de partículas de alumínio. Foi relatado por tais autores que o maior teor de carga acarreta maior módulo de armazenamento. Ribeiro e Rodriguez (2015), também variaram o conteúdo dos resíduos de mármore entre 80 e 85% em peso de resina poliéster na produção de materiais alternativos, foi observado que para a proporção de 20% em peso de resina o módulo de armazenamento foi maior. Baskaran et al. (2014) também avaliou o efeito de enchimento de partículas em polímeros. Tais autores observaram que em teores de até 20% em peso de granito, há uma melhora no módulo de armazenamento, no entanto em teores

maiores do que 20%, ocorre a diminuição do módulo, em virtude provavelmente da maior heterogeneidade do sistema.

Para o mármore artificial produzido, foi observado um maior módulo de armazenamento para o material artificial com quantidade em peso da resina epóxi em 20%. Acima deste quantitativo de resina, o módulo diminui, as curvas de módulo mostram pouca diferença para a proporção de 30 e 40% em peso de resina, devido a uma distribuição mais heterogênea e a existência de partículas sem interface de resina de forma mais pronunciada que para a formulação com 20% em peso de resina o que poderia ser apreciado nas imagens da região de fratura (Figuras 38-40).

4.3.2 Microestrutura do mármore artificial produzido com diferentes formulações

A Figura 38 (a, b, c, d, e) representam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do mármore artificial produzido na proporção de 60% resíduo e 40% resina epóxi isento da ação do vácuo e da compactação na produção.

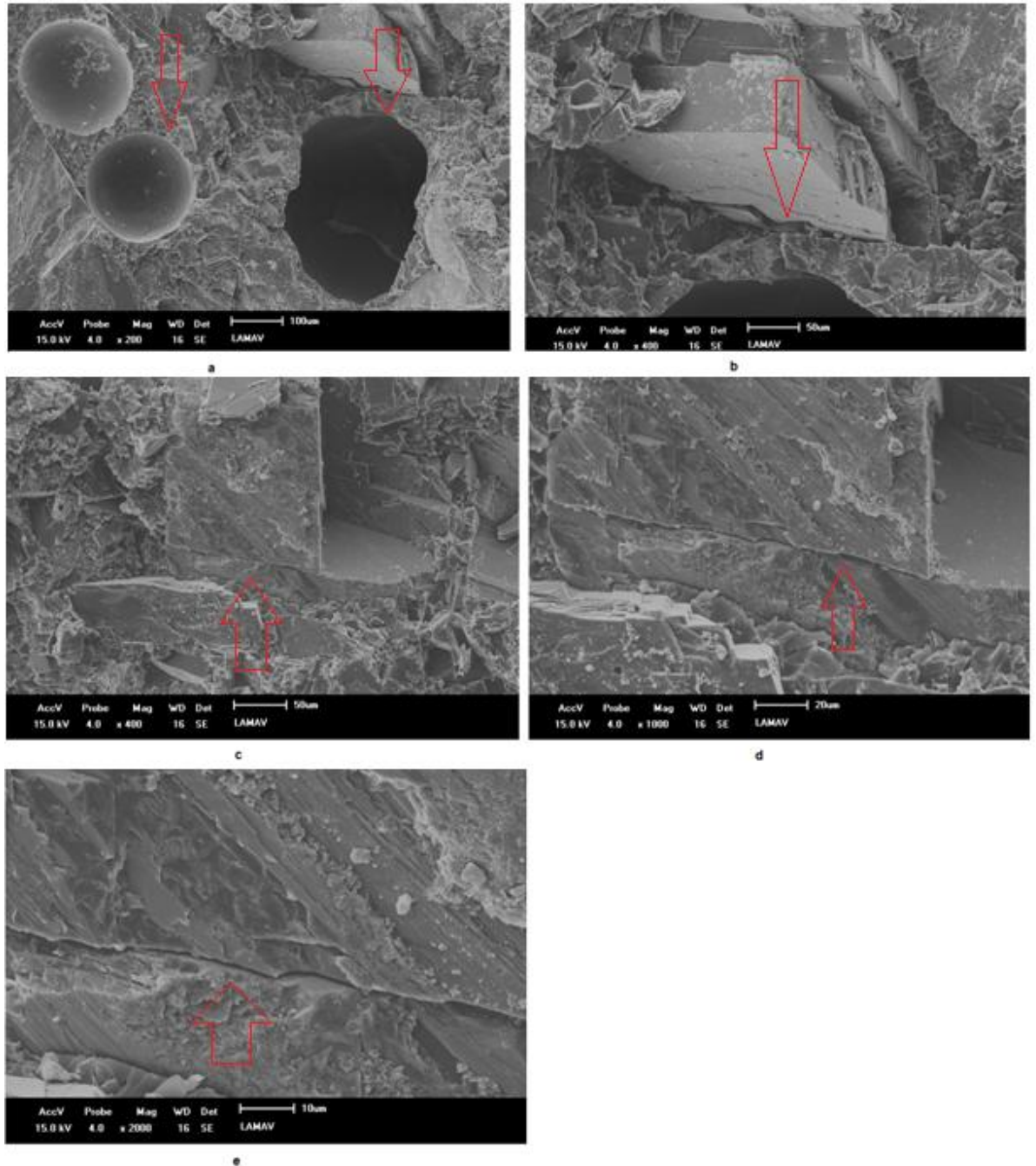


Figura 38 (a, b, c, d, e)- Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial produzido na proporção de 60% resíduo e 40% resina epóxi sem ação do vácuo e compactação com aumentos de 200x (a), 400x (b), 400x (c), 1000x (d) e 2000x (e)

De acordo com as micrografias apresentadas, verifica-se que foram encontrados cavidades e problemas de homogeneização, inclusive mais acentuado que no caso de menor quantidade de resina demonstrando que a fratura pode ter ocorrido em virtude de poros decorrentes da falta da ação do vácuo e do molhamento ineficiente que acarretou uma adesão insatisfatória da carga na resina grãos na resina, já que ambos os fatos estão presentes nas imagens, se observam

partículas e contato sem presença de DGEBA-TEPA como interface e vazios regulares e vale destacar que os poros evidentes podem ter atuado como concentradores de tensão, acarretando em propriedades mecânicas inferiores, conforme registrado nos ensaios de flexão em três pontos.

A Figura 39 (a, b, c, d) representam as micrografias coletadas por MEV da superfície de fratura da amostra do mármore artificial produzido na proporção de 70% resíduo e 30% resina epóxi sem a ação do vácuo e da compactação.

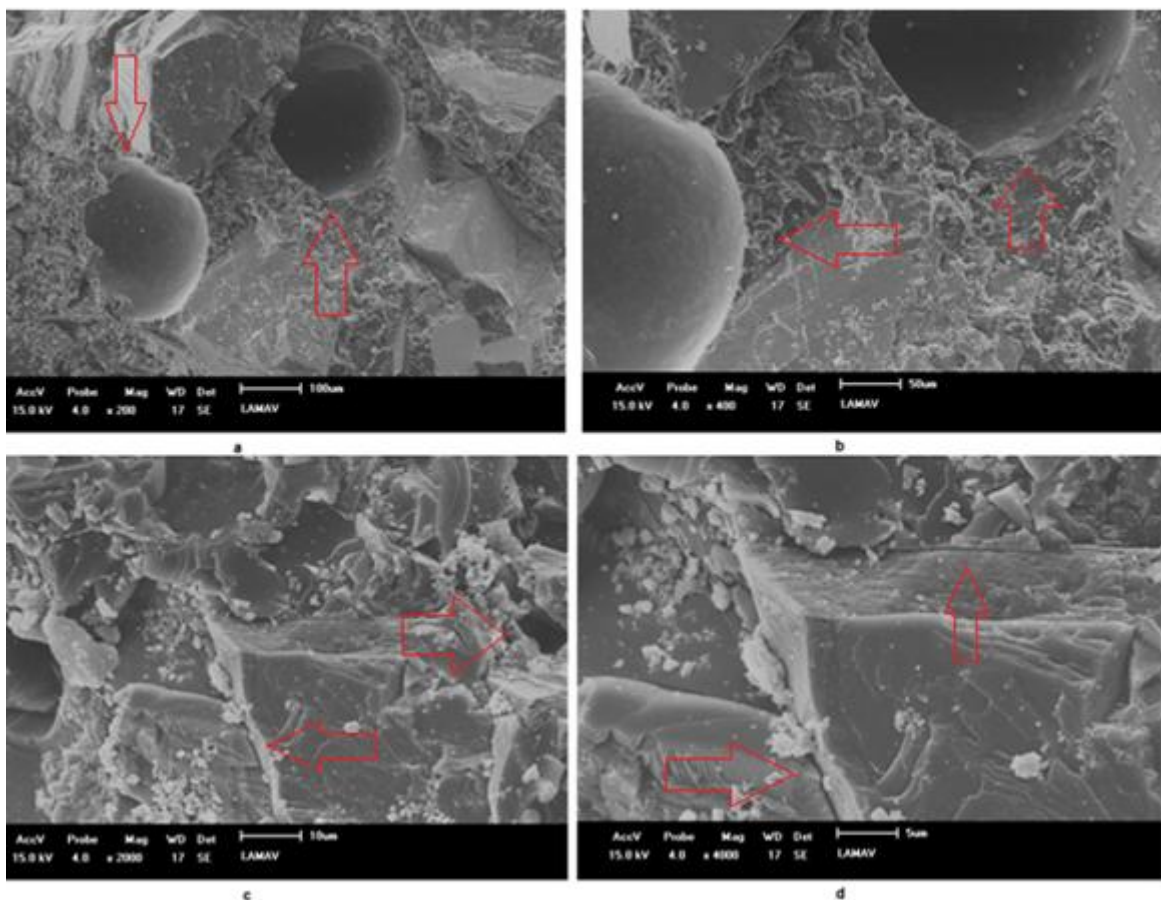


Figura 39 (a, b, c, d)- Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial produzido na proporção de 70% resíduo e 30% resina epóxi sem ação do vácuo e compactação, com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 2000x (c) e 4000x (d).

A proporção de 70% resíduo e 30% resina epóxi, apresentou resultados mecânicos melhores na ordem de 8% acima da proporção contendo 80% resíduo e 20% resina epóxi, sob a mesma metodologia de fabricação: sem vácuo e compactação. As melhorias são devido a um melhor molhamento das partículas e assim uma interface mais extensa. Como a resina teve maior contribuição em peso e também apresenta melhores propriedades, a sua contribuição nas propriedades

deveria aumentar também nestas condições, fato que foi observado e confirmado nos ensaios de flexão em três pontos.

Já a Figura 40 (a, b, c, d) representam as micrografias coletadas por MEV da superfície de fratura da amostra do mármore artificial produzido na proporção de 80% resíduo e 20% resina epóxi sem a ação do vácuo e da compactação.

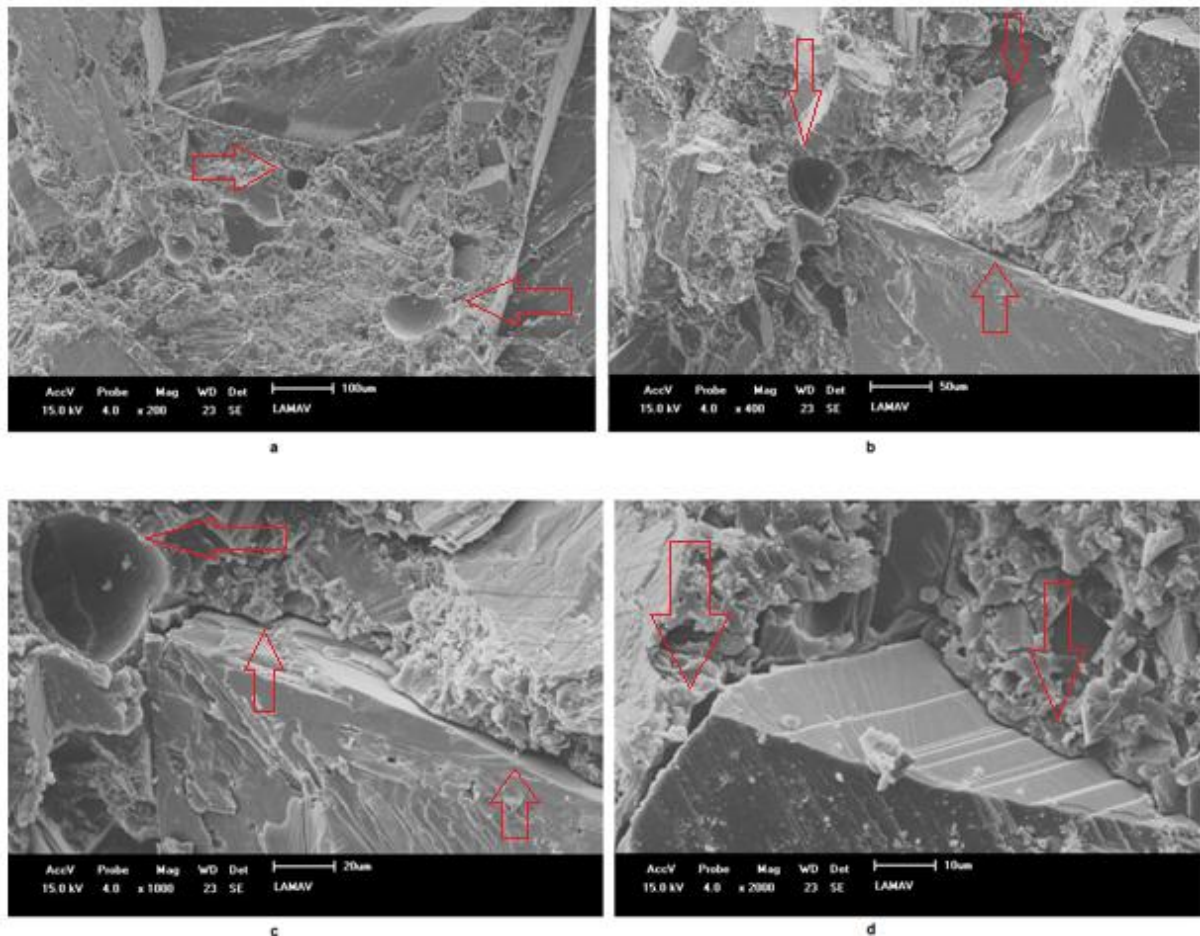


Figura 40- (a, b, c, d)- Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial produzido na proporção de 80% resíduo e 20% resina epóxi sem ação do vácuo e compactação, com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 1000x (c) e 2000x (d)

Com a observação das imagens de micrografia desta proporção (80% resíduo e 20% resina epóxi), identifica-se descolamento dos grãos de resíduos, não houve um molhamento eficiente. Poros evidentes também foram identificados. Tais problemas são decorrentes da metodologia diferenciada, faltando vácuo e compactação. Os resultados mecânicos inferiores em comparação com as outras proporções também indicam que menores quantidades de resina nas composições proporcionam molhamento ineficiente dos grãos pela resina epóxi.

4.4 Flexão em três pontos da superfície de quartzo artificial comercial

A Figura 41 retrata os corpos de prova de superfície de quartzo artificial comercial da empresa Technistone (2015) que foram ensaiados por flexão em três pontos.



Figura 41- Material rochoso artificial da empresa Technistone

Como resultado do ensaio de flexão em três pontos, foram obtidos três valores de resistência à flexão, um para cada tipo de material. A Tabela 20 indica o valor obtido para cada amostra.

Tabela 20- Valores de resistência à flexão para superfície de quartzo artificial

Material	Resistência à flexão (MPa)
Superfície de quartzo amarelo	35,4
Superfície de quartzo vermelho	43,3
Superfície de quartzo preto	59,6

Dos três materiais artificiais, o preto possui menores granulometrias proporcionando uma maior resistência mecânica já que permite uma interface mais eficiente da carga pela resina poliéster utilizada pelo fabricante. O de cor vermelho e o amarelo por possuírem uma granulometria mais grosseira, apresenta uma

resistência mecânica menor quando comparada com o preto. Vale destacar que a carga utilizada nestes materiais artificiais são à base de quartzo, que naturalmente possuem melhores propriedades mecânicas que os mármore calcíticos. Visualmente também são vistos pequenos vidros que proporcionam um incremento nas propriedades mecânicas. A Figura 42 retrata os valores de resistência à flexão obtida para as três superfícies de quartzo comerciais.

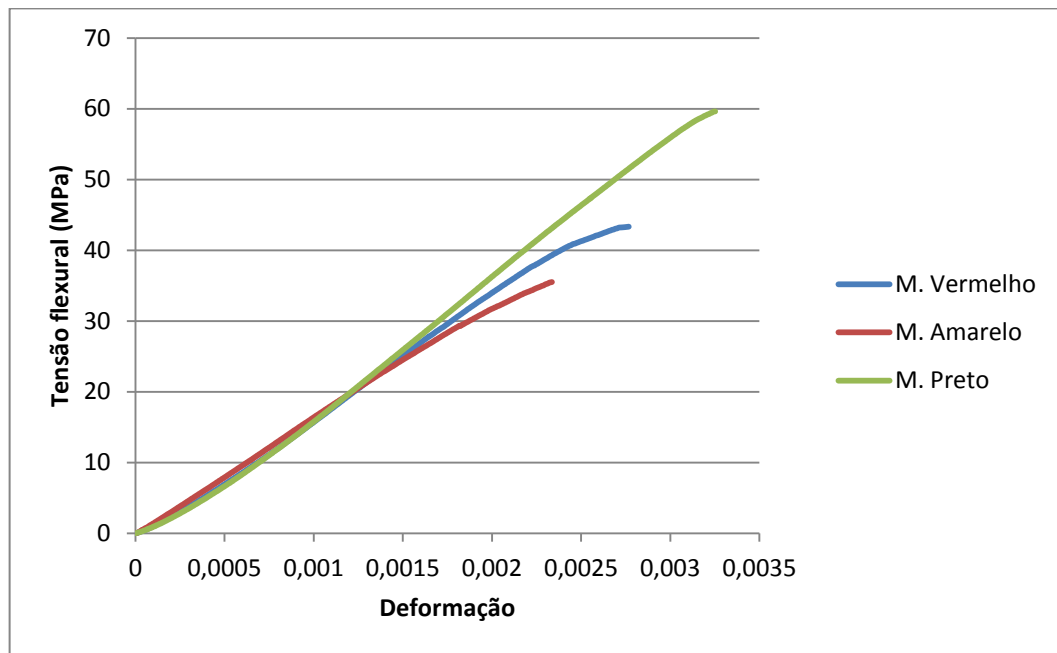


Figura 42- Valores de resistência à flexão para o mármore artificial comercial Technistone

A superfície de quartzo da cor vermelha da Technistone apresentou um valor de 43,31MPa de resistência à flexão. Já o de cor amarela registrou o valor de 35,48MPa e o preto de menor granulometria, que naturalmente apresentaria melhor resistência devido a uma melhor aderência da carga, apresentou o valor de 59,63MPa. Vale destacar que as cargas são de quartzo e assim esperavam-se melhores propriedades destes materiais comerciais. Isto serve para demonstrar que o material produzido nesta pesquisa a base de 80% de carga calcítica e 20% de resina epoxídica que apresentou uma média de 31, 8MPa apresentou valores próximos dos valores comerciais a base de mármore encontrados para uma granulometria semelhante visualmente ao comercial. O comercial preto apresentou melhores propriedades devido à influência das dimensões das cargas que foram inferiores ao habitual e ao utilizado nesta pesquisa

4.4.1 Microestrutura do material comercial

A Figura 43 (a, b, c, d) representam as micrografias coletadas por MEV da superfície de fratura da amostra da superfície de quartzo artificial comercial amarelo.

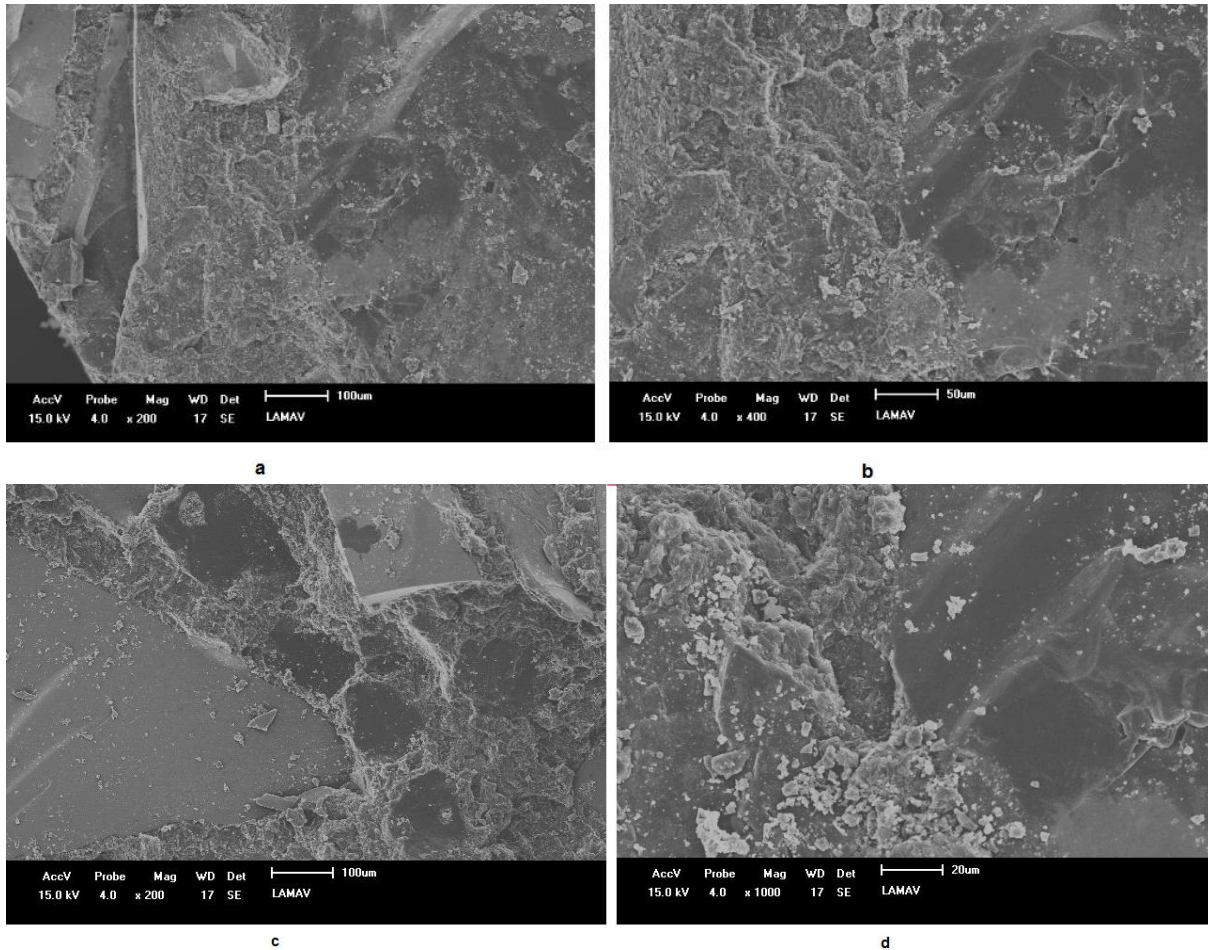


Figura 43- (a, b, c, d)- Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial comercial amarelo com grãos de quartzo com aumentos de 200x (a), 400x (b), 200x (c) e 1000x (d)

Analisando as micrografias da superfície de quartzo comercial amarelo em questão, não foram localizados poros evidentes caracterizando que a fratura ocasionada no teste de flexão em três pontos possa ter ocorrido em virtude de poros ou por falta de adesão, ou seja, não houve concentradores de tensão em virtude de poros. Além disso, foi possível observar que as superfícies de fratura selecionadas apresentaram fraturas intragranular, com rompimento mecânico ocorrendo em virtude de esforços mecânicos. Vale ressaltar que também são visíveis partículas bem aderidas a resina poliéster, comprovando a efetiva adesão interfacial apresentada pelo compósito.

Já a Figura 44 (a, b, c, d) representam as micrografias coletadas por MEV da superfície de fratura da amostra do material artificial comercial vermelho.

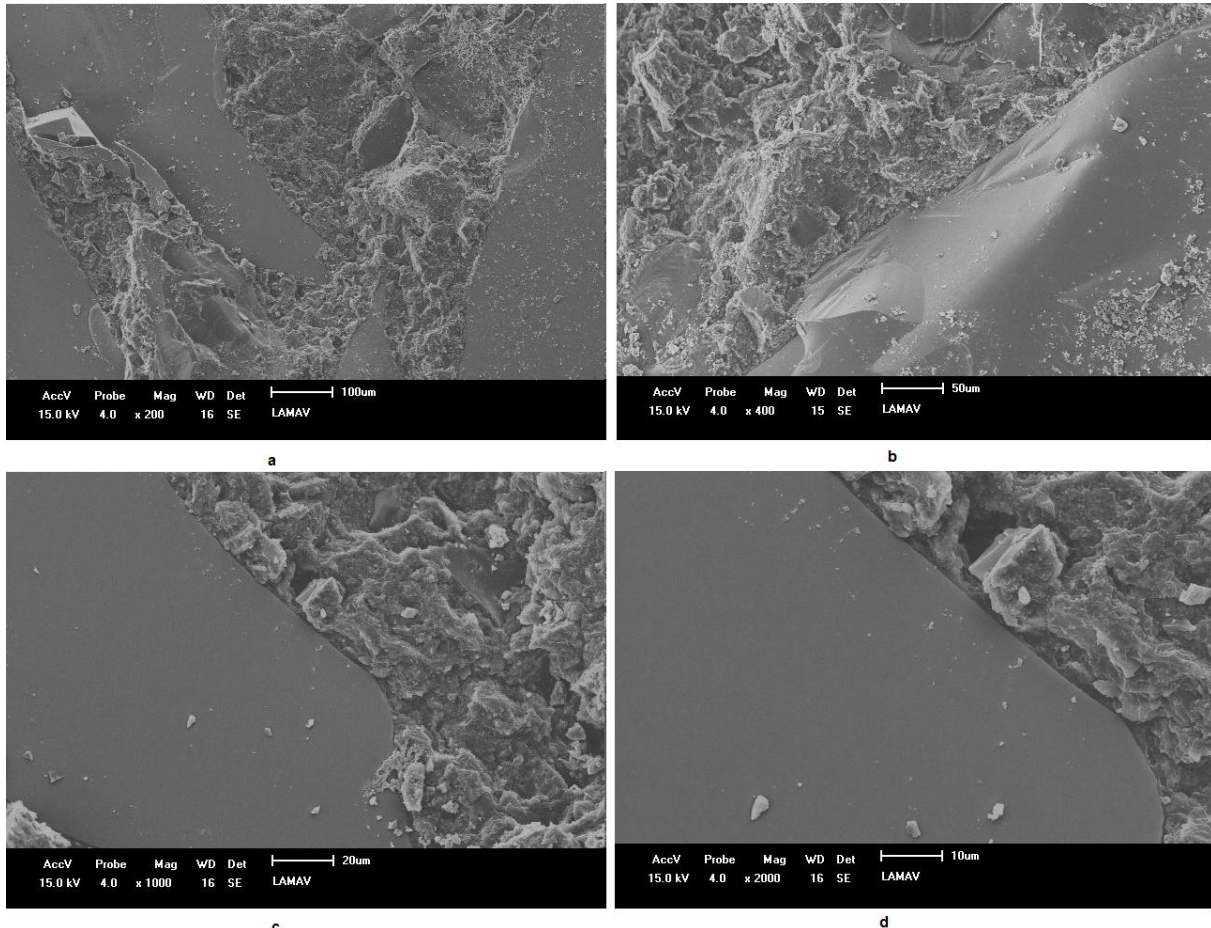


Figura 44- (a, b, c, d)- Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial comercial vermelho com grãos de quartzo, com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 1000x (c) e 2000x (d)

Nas micrografias do material comercial vermelho foi observado um comportamento semelhante e de qualidade conforme o observado no de cor amarela, ou seja, grãos satisfatoriamente interconectados, demonstrando uma adesão interfacial satisfatória e dentro do padrão esperado para a faixa comercial. Os grãos utilizados tanto no amarelo quanto no vermelho apresentaram faixas de grãos mais grosseiros quando comparados com o preto.

Já a Figura 45 (a, b, c, d) representam as micrografias coletadas por MEV da superfície de fratura da amostra do material artificial comercial preto.

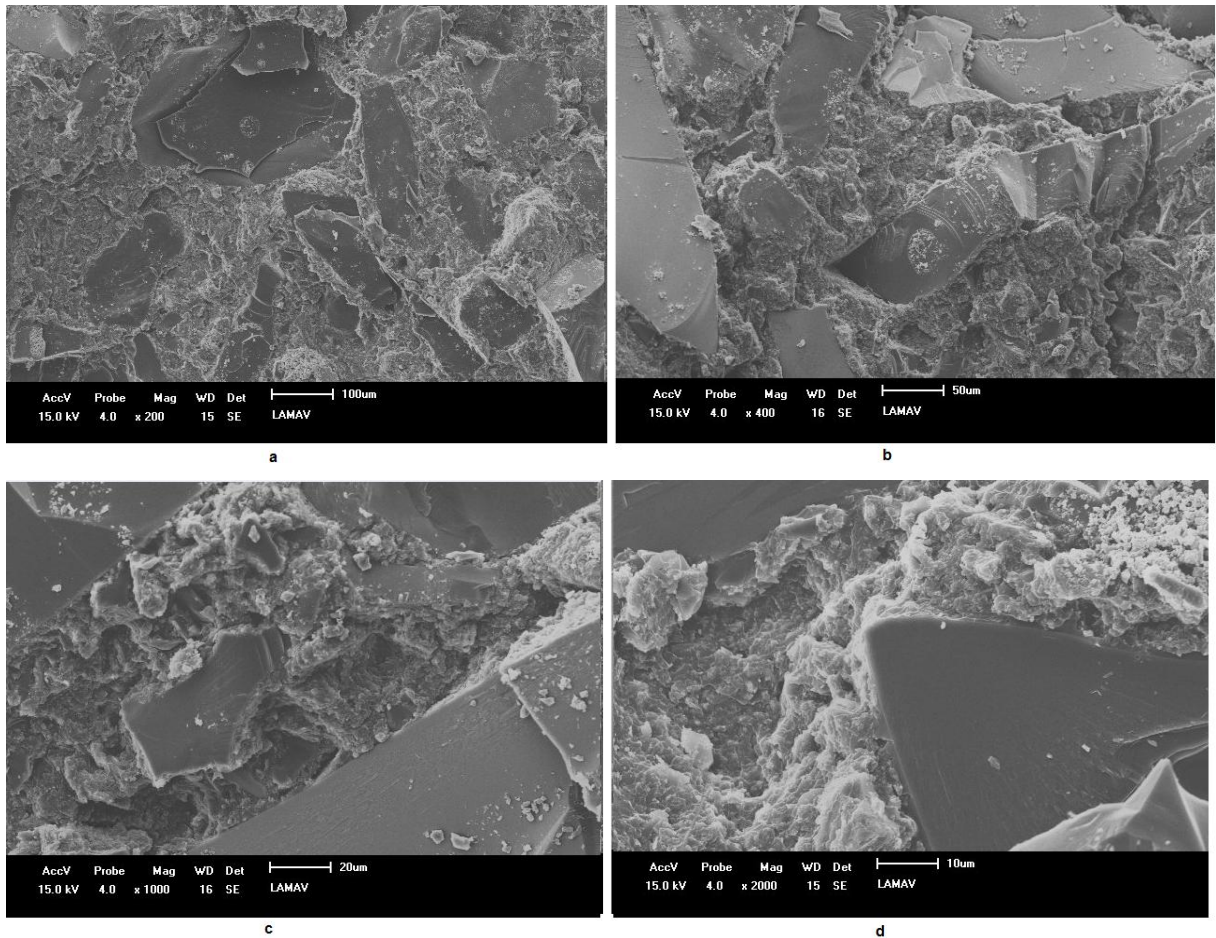


Figura 45- (a, b, c, d)- Micrografia eletrônica de varredura na mecânica de fratura do mármore artificial comercial preto com grãos de quartzo, com taxas de aumento de 200x (a), 400x (b), 1000x, (c) e 2000x (d).

O material comercial preto também apresentou uma superfície de fratura satisfatória e dentro dos padrões de qualidade para os mármore comerciais artificiais. Percebe-se claramente como as interações interfaciais satisfatórias influenciam e refletem nas propriedades mecânicas dos materiais. O molhamento de contato eficiente entre a resina/partícula é essencial para a adesão.

Vale ressaltar que as propriedades mecânicas dos materiais artificiais são melhores quanto mais forte for a interface resina/partícula (Debnath *et al.*, 2004).

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

Identificou-se que para os materiais processados sob a metodologia de vibro compressão a vácuo com 80% de massa de mármore calcítico, submetidos a uma pressão de compactação de 0,5 MPa, durante 20 minutos a 90 °C:

- Foi produzido um mármore artificial com resistência máxima à flexão de 31,8MPa, resistência máxima à compressão de 85,2MPa. Os resultados físicos obtidos também são excelentes, porosidade de apenas 0,11% e 0,05% de absorção de água, demonstrando a grande impermeabilidade e qualidade do material artificial produzido;

- No ensaio de corpo duro, o mármore artificial apresentou rachaduras a partir de uma altura de 0,43m, valor satisfatório, considerando que segundo Frazão e Farjallat (1995), os valores ideais para granitos que apresentam resistência mecânica superior aos mármore, devem ser superiores ou iguais a 0,4m. Para os testes de desgaste abrasivo do tipo Amsler, resultados interessantes também foram obtidos, inferiu-se que o mármore artificial produzido pode ser utilizado para pisos de alto tráfego devido ao baixo desgaste apresentado, sendo inferior a 1,5mm na pista de 1000m;

- As micrografias eletrônicas de varredura nas regiões de fratura indicaram que a carga calcítica teve uma excelente adesão a resina epoxídica DGEBA/TEPA, não sendo visíveis poros evidentes que possam ter atuado como concentradores de tensão;

- Os resultados termogravimétricos permitem comprovar as características próprias do mármore calcítico utilizado na formulação do mármore artificial, objeto de estudo.

Inferiu-se que as formulações de mármore artificial que foram produzidas com 80%, 70% e 60% em massa de carga calcítica que foram confeccionados sem a utilização de vácuo e compressão para avaliação do teor de carga no comportamento mecânico:

- De acordo o esperado, como a resina possui propriedades melhores que a carga calcítica, teores menores deste polímero acarretam em propriedades mecânicas inferiores. No entanto, vale destacar que teores maiores de carga proporcionam valores maiores de módulo elástico, entretanto os valores encontrados

para todas as composições testadas ainda estão dentro da faixa esperada para materiais artificiais, indicando que as composições com baixo teor de resina ainda são melhores em propriedades do que o mármore calcítico natural.

- Caso estes corpos de prova fossem fabricados sob a ação de vibro compressão a vácuo, a ação da influência desses fatores alteraria consideravelmente os resultados encontrados, melhorando-os ainda mais do ponto de vista mecânico.

- As formulações com maiores quantidade de resina proporcionaram um melhor molhamento da carga e uma interface mais extensa, gerando melhores propriedades mecânicas. Além disso, inferiu-se que conforme aumentava-se o quantitativo de carga calcítica, o material se comportava de forma mais rígida e com maiores módulos elásticos.

Desta forma, a utilização do resíduo de mármore calcítico como carga juntamente com o sistema epoxídico DGEBA/TEPA proporciona a geração de um mármore artificial com excelentes propriedades físicas e mecânicas.

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Já como sugestão para trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar valores econômicos para produção em grande escala;
- Avaliar como o efeito da metodologia de vibro compressão a vácuo pode influenciar microscopicamente nos resultados mecânicos e físicos;
- Avaliar como seria o comportamento dos mármore artificiais produzidos mediante a produtos químicos.

Portanto, verifica-se que a produção de mármore artificiais a base de resina epoxídica e resíduo de mármore calcítico pode representar um avanço na indústria brasileira já que os testes realizados indicam propriedades consideráveis para este tipo de material artificial, proporcionando tanto soluções ambientais para o resíduo quanto econômicas, já que os produtos industrializados a base de mármore e resina são importados de outros países sob alto custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS. (2014) Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no Período Janeiro-Setembro de 2014. Disponível em: <http://www.ivolution.com.br/mais/fotos/6/17/3281/Informe_12_2014.pdf>. Acesso em: 20 out. 2014.

ABIROCHAS. (2015) Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2014. Disponível em: http://www.ivolution.com.br/mais/fotos/6/17/3397/Informe_01_2015.pdf. Acesso em: 22 jan. 2015.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.042:2012 Materiais inorgânicos- Determinação do desgaste por abrasão. Rio de Janeiro, 2012.

ADURIZ, X.A.; LUPI, C.; BOYARD, N.; BAILLEUL, J.L.; LEDUC, D.; SOBOTKA, V.; LEFEVRE, N.; CHAPELEAU, X.; BOISROBERT, C.; DELAUNAY, D. (2007) *Quantitative control of RTM6 epoxy resin polymerization by optical index determination*. Compôs. Sci. and technol., 67(15-16): 3196-3201.

AGLOSTONE. O que é aglostone?. 2015. Disponível em: <<http://www.aglostone.com.br/>>. Acesso em: 17 jun. 2015

ALICANTE. Aglostone: mármore composto. 2015. Disponível em: <<http://www.alicante.com.br/aglostone-2/>>. Acesso em: 09 dez. 2015.

ALMEIDA, N.; BRANCO, F.; SANTOS, J. R. (2007) Recycling of stone slurry in industrial activities: Application to concrete mixtures. Building and Environment, vol. 42. 810- 819p.

ALVES, A. L. dos S. (2006) Processamento de placas compósitas pela técnica de moldagem por infusão de resina de seemann (scrimp). 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência em Engenharia Metalúrgica de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

AMARAL, R. A. (2009) Estudo do Impacto da estrutura do agente de entrecruzamento na resina DGEBA na produção de compósitos particulados. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 95p.

AMARAL, R. A. (2014) Desenvolvimento e caracterização de compósito abrasivo em matriz epoxídica. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 91p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. (C 503). Standard specification for marble dimension stone. 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. (C 615). Standard specification for granite dimension stone. 1992.

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995. Rochas e solos – NBR 6502. Rio de Janeiro.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2010) Rochas para revestimento- métodos de ensaio- NBR 15584, 32p., Rio de Janeiro.

ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN E CERTIFICACIÓN. UNE-EN 14618: Piedra aglomerada: termilología y clasificación. Madri: Aenor, 2011.

ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE-EN 14617-15: Determinación de la resistencia a compresión: determinación de la resistencia a compresión. Madrid: Aenor, 2006. 13 p.

ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE-EN 14617-2: Piedra aglomerada: Determinación de la resistencia a flexión. Madrid: Aenor, 2008. 11 p.

BICKERTON, S.; SOZER, E. M.; GRAHAM, P. J.; ADVANI, S. G. (2000) Fabric structure and mold curvature effects on preform permeability and mold filling in the RTM process. Part I. Experiments. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** v.31, n.5, p. 423-438.

BARCINA L. M.; ESPINA A.; SUÁREZ, M.; GARCÍA, JR.; RODRÍGUEZ J.; Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG and DSC). *Thermochimica Acta*. 1997; 290(2):181-189. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03074-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03074-2).

BASKARAN R.; SAROJADEVI, M.; VIJAYAKUMAR, C.T.; Utilization of granite powder as filler for vinyl ester resin. *Malaysian Polymer Journal*. 2014; 9(1):39-44.

BORSELLINO, C.; CALABRESE, L.; DI BELLA, G. "Effects of power concentration and type of resin on the performance of marble composite structures". *Construction and Building Materials*, vol. 23, n.5, pp 1915-1921, 2009.

BLANCO, M., CORCUERA, A.M., RICCARDI, C.C., MONDRAGON, I. (2005) Mechanistic Kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities. *Polymer*, 46: 7989-8000.

BRAGA, F. dos S.; BUZZI, D. C.; COUTO, M. C. L.; LANGE, L. C.. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. *Eng Sanit Ambient*, v. 15, n. 3, p.237-244, set. 2010.

BRETON COMPANY. (2014) Plants for Manufacturing Natural Stone Surfaces by Breton Technology. Disponível em: <<http://www.breton.it/dynamic/en/azienda/filosofia.php?PHPSESSID=7589075f46902f6787a285ee1fd4a116>>. Acesso em mar. 2014.

CAESARSTONE. (2014) CaesarStone Quartz Surfaces. Disponível em <<http://www.caesarstoneus.com/catalog/technical-specs.cfm>>. Acesso em Março 2014.

Çelik, M.Y., Sabah, E., 2008. Geological and technical characterization of Iscehisar (Afyon-Turkey) marble deposits and the impact of marble waste on environmental pollution. *Journal of Environmental Management* 87, 106–116

CALLISTER JR, W. D. (2002) **Ciência e Engenharia de Materiais**. Editora LTC, 5ª Edição.

CANEVAROLO JR, S. V. (2002) **Ciência dos Polímeros**. Artliber editora Ltda. São Paulo – SP.

CANTWELL, W. J.; MORTON, J (1991) The impact Resistance of Composites Materials – a Review – Composites; vol. 22, n.5.

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

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

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E. de P. **Guia de aplicação de rochas em revestimentos.** São Paulo: Abirochas, 2009. 118 p.

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.

COSTA, A. V.; GUMIERE, A. G; BRANDÃO, P. R. G. Piso intertravado produzido com rejeito de sinter feed. Revista Ibracon de Estruturas e Materiais, Belo Horizonte, v. 7, n. 2, p.228-259, abr. 2014.

CRUZ, J., 2003. Patente ES 2187313: Procedimiento para fabricar tablonos de piedra artificial especialmente aplicables a decoracion. Disponível em: http://www.espatentes.com/pdf/2187313_a1.pdf. Acessado em: 13/01/2016

CRUZ, J. Process for manufacturing outdoor artificial stone boards with methacrylate resin by means of the vibro-compression under vacuum system. US nº US20100063193 A1, 22 mar. 2005, 11 mar. 2010.

DEBNATH, S.; RANADE, R.; WUNDER, S.L., MCCOOL, J.; BOBERICK, K.; BARAN, G. Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. Dent Mater. 2004; 677-86.

DIAS, P. B. (2007) Desenvolvimento de compósito particulado porcelanato/epóxi para revestimento anti-erosivo em dutos. 2007. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes.

DOW. (2006) Tetraethylenepentamine (TEPA). Technical Data Sheet, The Dow Chemical Company, 108-01354-1104 AMS.

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. de C. D.. Reaproveitamento e incorporação de resíduo de mármore em poliamida 66. Revista Eletrônica de Educação e Tecnologia do Senai, São Paulo, v. 5, n. 3, jan. 2009.

FIBERCENTER. (2014) Mármore sintético. <http://www.fibercenter.com.br/processos/marmoresintetico.html> > Acesso em mai. 2014.

FRASCÁ, M.H.B. de O. 2002. Caracterização tecnológica de rochas ornamentais e de revestimento: estudo por meio de ensaios e análises e das patologias associadas ao uso. In: III Simpósio sobre Rochas Ornamentais do Nordeste, Anais, Recife, PE.

FRAZÃO, E, B.; FARJALLAT, J. E. S. Características tecnológicas das principais rochas silicáticas brasileiras usadas como pedras de revestimento. I Congresso Internacional da Pedra Natural. Lisboa. 1995.47-58p.

GARCIA, F.G., SILVA, P.M., SOARES, B.G., BRIONES, J.R. (2007) Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. Polymer Testing, vol.26, 95-101 p.

GILLIO, E. F. (1997) *Co-Injection Resin Transfer Molding of Hybrid Composites*. CCM Report 97-23, Center Composite Materials, University of Delaware, Newark, Delaware, USA, 1997.

GOLDEN EDGE (China). Manufacturing. 2015. Disponível em: <<http://www.88stone.com/e/technec.asp>>. Acesso em: 15 set. 2015.

GNECCO, C. *et al.* (2003) Tratamento da superfície e pintura. Rio de Janeiro: CBCA.

GONÇALEZ, V (2006) Modificação de resina epoxídica com poliéter e poliéster e sua utilização em compósitos com fibra de carbono. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia dos polímeros) Rio de Janeiro- RJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 101p.

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.

GONZÁLEZ, F.G., SOARES, B.G., PITA, V.J.R.R., SÁNCHEZ, R., RIEUMONT, J. (2007) *Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines*. Applied Polymer Science, vol.106,2047-2055.

GORNI, A. A. (2003) – A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo; Disponível em: http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html. Acesso em abril 2014.

GORNINSKI, J. P.: Study on the influence of isophtalic and ortophtalic polyester resins as well as of flying ashes on the mechanical properties and durability of polymeric concrete (in Portuguese). D.Sc. Dissertation, Civil Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Brazil, 2002, 178p.

GOYANES, S.N., MARCONI, J.D., KONIG, P.G., MARTIN, M.D., MONDRAGON, I. (2000) *Dynamical properties of epoxy composites filled with quartz powder*. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.310, 374–377p.

HAGE JÚNIOR, E. (1990) **Introdução aos materiais compósitos**. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

HAMIDI, Y. K.; AKTAS, L.; ALTAN, M. C. (2005) Three-dimensional features of void morphology in resin transfer molded composites. *Composites Science and Technology* v.65, n.7-8, p. 1306-1320.

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

HSIAO, K. T. (2003) *Simulation-based liquid injection control (SLIC): Methodology and applications in RTM and VARTM*. University of Delaware, Center for Composite Materials.

HSIAO, K-T; LITTLE, R; RESTREPO, O; MINAIE, B. (2006) A study of direct cure kinetics characterization during liquid composite molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* v.37, n.6, p. 925-033.

JESUS, M. S.(2005) Desenvolvimento de um Compósito Polímero-Metal à Base de Resina Epóxi para Aplicações em Moldes Rápidos. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis.

KAJOHNCHAIYAGUAL J.; JUBSILP C.; DUERAMAE, I.; RIMDUSIT S. Thermal and mechanical properties enhancement obtained in highly filled alumina-polybenzoxazine composites. *Polymer Composites*. 2014; 35(11):2269-2279. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.22892>.

KARACA, Z.; HACIMUSTAFAOĞLU, R.; GÖKÇE, M.V. Grain properties, grain-boundary interactions and their effects on the characteristics of marbles used as building Stones. *Construction and Building Materials*, vol.93, pp.166-171, 2015

LEE, G.-W.; LEE, N.-J.; JANG, J.; LEE, K.-J.; NAM, J.-D. (2002) Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. *Composites Science and Technology* v.62, n.1, p. 9-16.

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.

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.

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

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.

LOW, I. M., PAGLIA, G., SHI, C. (1998) Indentation Responses of Viscoelastic Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 70: 2349 –2352.

MACHADO, R. A. F. ; KNIES, C. T. ; LOPES, C. N. ; CHECCHINATTO, F. ; GUARIDO, C. E. ; MILANEZ, K. W. ; KUHNEN, NIVALDO CABRAL ; RIELLA, H. G. (2002) Reaproveitamento de resíduos industriais. *Acta Ambiental Catarinense*, Chapecó, v. 1, n. 1, p. 29-41.

MAITY, T.; SAMANTA, B. C.; DALAI, S.; BANTHIA, A. K. (2007) *Curing study of epoxy resin by new aromatic amine functional curing agents along with mechanical and thermal evaluation*. Mater. Sci. and Eng., A, 464 (1-2): 38-46.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. (2008) Caracterização e classificação de resíduo sólido de “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais. Química Nova, vol. 31, nº. 6, 1301-1304p.

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

MÁRMORE COMPOSTO. <http://www.marmorecomposto.com.br/> Acesso em 20/10/2014

MAY, C.A., TANAKA, Y. (1987) *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. Marcel Dekker.

McGRATH, L.M., PARNAS, R.S., KING, S.H., SCHROEDER, J.L., FISCHER, D.A., LENHART, J.L (2008) Investigation of thermal, mechanical, and fracture properties of alumina- epoxy composites, Polymer, 49: 999-1014.

MEDINA H. V. De.(2006) Clean technologies for recycling. In: Daniel Brissaud, SergeTichkiewitch and Peggy Zwolinski, Innovation in Life Cycle Engineering and Sustainable Development, Springer, Netherlands. pp. 199-208.

MENEZES; ROMUALDO R., NEVES; GELMIRES DE A., FERREIRA; HERBER C.(2002) O Estado da Arte Sobre o Uso de Resíduos como Matérias-primas Cerâmica Alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. V. 6, n. 2, p. 303-313.

MILLER, J.D., ISHIDA, H., MAURER, F.H.J (1988) Dynamic-mechanical properties of interfacially modified glass sphere polyethylene. Rheologica Acta, 27: 397.

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.

MONTANI, C. Dossiê Brasil 2014. Brasília: Aldus, 2014.

MOREIRA, J.M.S.; FREIRE, M.N; HOLANDA, J.N.F. (2003) – Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica Vermelha. Campos - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, LAMAV - Grupo de materiais cerâmicos.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. ANÁLISE TÉRMICA DE MATERIAIS. São Paulo: Artiliber, 2009.

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.

MURTHY, V. M.; DE, S. K., Effect of particulate fillers on short jute fiber-reinforced natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 461–462 (1982).

NASCIMENTO, D. C. de O. (2009) Análise das propriedades de compósitos de fibras de piaçava e matriz de resina epoxi. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes.

NETO, J. M. M. (2009). Crônicas Acadêmicas. 192p. Teresina.

NOGRARO, F.F.D., PONTE, R.L., MONRAGON,I (1996) Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/mPDA mixed curing agents. *Polymer*, 37: 1589-1600.

NOHALES, A., SOLAR,L., PORCAR, I., VALLO,C.I., GÓMEZ, C.M. (2006) Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents. *European Polymer Journal*, vol. 42, 3093–3101p.

NORMA, E.; MARCOVICH, M. Mechanical properties of woodflour unsaturated polyester composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (11), 1221-2131 (1998).

OLIVEIRA, A. A. R. de ;OLIVEIRA, J. E. de; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, H. S.; PEREIRA, M. de M. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Espumas Híbridas de Vidro Bioativo/Álcool Polivinílico para Aplicação em Engenharia de

Tecidos. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p.140-149, jan. 2007. ISSN 1517-7076.

OLIVERO, K. A.;HAMIDI, Y. K.; AKTAS, L.; ALTAN, M. C. (2004) Effect of Preform Thickness and Volume Fraction on Injection Pressure and Mechanical Properties of Resin Transfer Molded Composites. *Journal of Composite Materials*, Oklahoma, US, v.38, n. 11, p. 937-957.

OTHMEN, K. (1993) Composite material to detergency. Encyclopedia of Chemical Technology, 4 ed, New York: Wiley.

PADILHA, N. F. (2000) Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedade. Curitiba: Hemuns livraria, distribuidora e editora S.A.

PEDRA ARTIFICIAL. Disponível em: < www.pedraartificial.com.br>. Acesso em maio 2014.

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

PEREIRA, D.S.; FILHO, N.L.D.; VECCHI, G.D. (2005) *Caracterização físico-química e mecânica do sistema Éster de Silsexquioxano/ resina epóxi DGEBA/dietilenotriamina*, Rev. Mater., 10 (2): 317 – 330, (2005).

PIRES, G., PEREIRA, D.C., DIAS FILHO, N.L., VECCHIA, G.D (2005) Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/ Resina Epóxi DGEBA/ Dietilenotriamina. Revista Matéria, 10: 317 – 330.

PISOS ELEVADOS. ENSAIOS COM ROCHAS. 2015. Disponível em: <<http://pisoselevados.xyz/Ensaios/>>. Acesso em: 15 dez. 2015.

PITTMAN,C.U., He, G.R., Wu, B., GARDNER, S.D. (1997) Titration of Tetraethylenepentamine (TEPA) and Its Phenyl Isocyanate Reaction Products: A Model Correction Factor for Determination of Teps Grafted To Carbon Surfaces. Carbon, vol.35, nº 3, 333-340.

PLASMET (2011). Plásticos e metais, SuporteTécnico <www.plasmet.com/responsible-recycling/sustainability/>Acessado em 11 de janeiro de 2015.

POTTER, K. D. (1999) “ The early history of the resin transfer moulding process for aerospace Applications”, *Composites: Part A*, v.30, p.619–621.

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

RAMAKRISHNA, H. V., PADMAPRIYA, S.; RAI, S. K., Studies on tensile and flexural properties of epoxy toughened with PMMA/granite powder and epoxy toughened with PMMA/fly ash composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(12), 1269-1278 (2005).

RAMAKRISHNA, H. V.; PADMAPRIYA, S.; RAI, S. K., Effect of flyash content on impact, compression and water absorption properties of epoxy toughened with epoxy phenol cashew nut shell liquid –flyash composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25(3), 227-234 (2006).

RAMAKRISHNA, H. V.; PADMAPRIYA, S.; RAI, S. K., Flexural, compression, chemical resistance and morphology studies on granite powder filled epoxy and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) toughened epoxy matrices, *Journal of Applied Polymer Science*, 104(1), 171-177 (2007).

RATNA, D. (2009) *Handbook of Thermoset Resins*. iSmithers. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom. 2009.

Resina como ligante: concreto polimérico. Revista do Plástico Reforçado. Disponível em http://www.revistadoplasticoreforçado.com.br/cons_civil/resina.html >. Acesso maio 2014.

REVESTIMENTOS DE MÁRMORE COMPOSTO. Ficha técnica de produto. 2015. Disponível em: <http://eurosurfaces.eu/wp-content/uploads/2015/04/Creme-Lagoa_v01.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2015.

RIBEIRO, C. E. G. (2011). Produção de rocha artificial utilizando resíduo da indústria de mármore em matriz poliéster. 91 f. Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência Dos Materiais), - Campos Dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 91 p.

RIBEIRO, C. E. G. Desenvolvimento de um mármore artificial alternativo com resíduo da indústria de mármore e poliéster insaturado. 2015. 109 f. Tese

(Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2015.

RIBEIRO, C. E. G.; RODRIGUEZ, R. J. S. Influence of Compaction Pressure and Particle Content on Thermal and Mechanical Behavior of Artificial Marbles with Marble Waste and Unsaturated Polyester. *Mat. Res.* [online]. ahead of print, pp. 0-0. Epub Nov 24, 2015. ISSN 1980-5373. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.372314>.

RIBEIRO, C. E. G.; RODRÍGUEZ, R. J. S.; VIEIRA, C. M. F.; CARVALHO, E. A.; V.; CÂNDIDO, S.; MONTEIRO, S. N. (2014 a) "Fabrication of Artificial Stone from Marble Residue by Resin Transfer Molding", *Materials Science Forum*, Vols. 775-776, pp. 336-340.

RIBEIRO, C. E. G.; RODRIGUEZ, R. J. S.; VIEIRA, C. M. F. (2014 b) Determination of apparent dry density for ternary mixture of crushed marble waste. *The Minerals, Metals & Materials Society*, San Diego, p.83-89.

RIBEIRO, C. E. G. ; RODRIGUEZ, R. J. S. ; VIEIRA, C. M. F. (2014 c) Production of ornamental compound marble with marble waste and unsaturated polyester. *EPD Congress 2014*. 1ed.: John Wiley & Sons, Inc., 2014, v. , p. 129-136.

RIBEIRO, S. V. (2013). Reutilização de resíduo de rocha ornamental na produção de tijolo solo-cimento. 80 f. Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

RIEGEL, I.Z., FREITAS, L.L., SAMIOS, D (1999) Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). *Polímeros: Ciência e tecnologia*.

ROSU, D., CASCAVEL, C.N., MUSTATA, F., Ciobanu, C. (2002) Cure Kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta*, vol.383. 119-127.

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

RUSHING, R.A.; THOMPSON, C.; CASSIDY, P.E., J. (1994) *Applied Polymer Science*, 53: 1211-1219.

S.A (RMC Tradicional). Revestimentos de Mármore Composto. Ficha técnica de produto. 2015. Disponível em: <http://eurosurfaces.eu/wp-content/uploads/2015/04/Creme-Lagoa_v01.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2015.

SAKAI; TSUYOSHI. Artificial Stone Composition and Method of Manufacturing Artificial Stone. Patent Number 6,127,458. Appl. Nº 08/836,105. United States Patent. Oct. 3, 2000.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de. (2008) Rochas e Minerais Industriais. 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.

SANTOS, J.P. L. dos; ROSA, L.G.; AMARAL, P.M.. Temperature effects on mechanical behaviour of engineered stones. *Construction And Building Materials*. p. 171-174. 2011.

SILVA, V. de S. V. (2009) Estudo das propriedades biocompatíveis de redes epoxídicas do éter diglicídico do bisfenol-A. Dissertação (Mestrado em Materiais Para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá.

SILVA, R. V. (2003) Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. 2003. 157 f. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SOSSAI, F. J. M. (2006) Caracterização tecnológica de rochas ornamentais. 2006. 87f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa.

SOUZA F.; BRAGANÇA, SR. Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion. *Thermochimica Acta*. 2013; 561:19-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.006>.

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.

SOUZA, L. R. de; RIBEIRO, R. C. da C.; CARRISCO, R. C. C.; SILVA, L. P. da. Avaliação das propriedades mecânicas e de alterabilidades de compósitos constituídos por rejeitos de mármore e polipropileno. In: IV FÓRUM AMBIENTAL, 2008, Tupã: CETEM/MCT.

SPANOUidakis, J., YOUNG, R.J. (1984) Crack propagation in a glass particle-filled epoxy-resin.1. Effect of particle-volume fraction and size. Journal Materials Science, vol.19, 473- 486.

TECHNISTONE. Linha starlight. 2015. Disponível em: <<http://www.technistone.com.br/linha-e-cores.php>>. Acesso em: 15 dez. 2015.

TONCELLI, M. Process for the formation of blocks of any material by means of the contemporaneous action of vibrations, compression and vacuum intended for cutting into slabs and apparatus adapted to carry out the said process. US nº US4698010 A, 12 jul. 1985, 06 out. 1987. Disponível em: <<http://www.google.st/patents/US4698010>>. Acesso em: 24 jul. 2015.

UN-JUN, H.; UN-JUNG, Y.; SU-KYOUNG, K.; JAE-HYOUNG, Y.; SOON-CHUL, M.; SAE-CHUL, K.; YEON-PYO, H. (2007) *Developmental Toxicity by Exposure to Bisfenol A Diglycidyl Ether during gestation and lactation period in sprague-dawley male rats*. J Prev Med, 40 (2): 151-161.

VIDAL, F. W. H.; BESSA, M. F.; LIMA, M. A. B. (1999) Avaliação das rochas ornamentais do Ceará através de suas características tecnológicas. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT - (Série Tecnologia Mineral, 74). 30 p.

WESTRUPP, F. L. (2008) Análise da viabilidade da usinagem de compósito de matriz de epóxi com cargas de ferro visando sua utilização em moldes de injeção. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 94p.

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