

DESENVOLVIMENTO DE UM MÁRMORE ARTIFICIAL
ALTERNATIVO COM RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE MÁRMORE E
POLIÉSTER INSATURADO

CARLOS EDUARDO GOMES RIBEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO – 2015

DESENVOLVIMENTO DE UM MÁRMORE ARTIFICIAL
ALTERNATIVO COM RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE MÁRMORE E
POLIÉSTER INSATURADO

CARLOS EDUARDO GOMES RIBEIRO

Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologia da Universidade Estadual do
Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte
das exigências para obtenção do título de
Doutor em Engenharia e Ciência dos
Materiais

Orientador: Prof. Rubén Jesús Sánchez Rodriguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO - 2015

DESENVOLVIMENTO DE UM MÁRMORE ARTIFICIAL
ALTERNATIVO COM RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE MÁRMORE E
MATRIZ DE POLIÉSTER INSATURADO

CARLOS EDUARDO GOMES RIBEIRO

Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologia da Universidade Estadual do
Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte
das exigências para obtenção do título de
Doutor em Engenharia e Ciência dos
Materiais

Aprovada em 07 de outubro de 2015

Comissão Examinadora

Prof. Gustavo Wagner de Menezes (D.Sc., Eng. Materiais) – IFF

Prof. Gustavo de Castro Xavier (D.Sc., Eng. Civil) – UENF

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

Prof. Carlos Mauricio Fontes Vieira (D.Sc., Eng. Materiais) – UENF

Prof. Rubén Jesús Sanchez Rodriguez (D.Sc., Polímeros) – UENF
(Orientador)

A Deus.

Aos meus pais, minha esposa e filhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais e ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), pela oportunidade de realização deste curso.

Agradeço ainda à COOPE/UFRJ, ao IFES Campus Vitória e ao CETEM pela realização de ensaios que tornaram possíveis a conclusão desta pesquisa.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SIGLAS	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. JUSTIFICATIVAS.....	5
4. REVISÃO DA LITERATURA	6
4.1. As rochas artificiais compactas	6
4.2. Visão de mercado e produção das rochas artificiais compactas	9
4.3. Utilização de poliésteres insaturados e de resíduos rochosos na formulação de compósitos particulados	14
4.3.1. Fundamentos sobre o poliéster insaturado	14
4.3.2. Compósitos particulados em matriz de poliéster insaturado	17
4.3.3. Os resíduos de mármore.....	18
4.3.4. Relação entre estrutura e propriedades de compósitos com partículas rochosas aglutinadas por um poliéster insaturado.....	20
4.4. Considerações sobre a caracterização de materiais rochosos	23

4.5.	Considerações sobre planejamento experimental	26
4.5.1.	Planejamento fatorial.....	28
4.5.2.	Modelagem de misturas	29
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
5.1.	Materiais	33
5.1.1.	O poliéster insaturado	33
5.1.2.	O resíduo de mármore calcítico	33
5.2.	Métodos	34
5.2.1.	Determinação da composição granulométrica de maior empacotamento e do teor mínimo de resina para a produção das placas de compósito	34
5.2.2.	Avaliação da influência de fatores de processo nas propriedades dos mármore artificiais por meio de um planejamento fatorial 2 ³ completo.....	37
5.2.3.	Método de produção das placas	39
5.2.7.	Determinação do comportamento dinâmico-mecânico.....	43
5.2.9.	Determinação do comportamento térmico e do teor de resíduo nos mármore compactos alternativos	44
5.2.11.	Determinação da resistência ao manchamento	46
5.2.12.	Determinação da resistência ao desgaste abrasivo	46
5.2.13.	Determinação da durabilidade em ciclos de molhagem e secagem.....	47
5.2.14.	Resistência a ciclos de congelamento e degelo.....	48
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
6.1.	Caracterização das matérias primas	49
6.1.1.	Composição química e mineralógica do resíduo de mármore... 49	
6.1.2.	Índices físicos.....	51
6.2.	Determinação da composição granulométrica de maior empacotamento e do teor mínimo de resina para a produção das placas de compósito	53
6.2.1.	Avaliação mecânica das composições CA, CB e CC avaliadas na determinação da composição granulométrica de maior empacotamento.....	60
6.3.	Planejamento fatorial 2³	66
6.3.1.	Avaliação da influência dos fatores nos índices físicos.....	67

6.3.3. Avaliação da influência dos fatores nas propriedades mecânicas	76
6.3.4. Avaliação da influência dos fatores nas propriedades dinâmico mecânicas	81
6.3.5. Determinação das propriedades térmicas por análise termogravimétrica.....	85
6.4. Caracterização tecnológica das rochas artificiais	87
6.4.1. Determinação da resistência aos ataques químicos	88
6.4.2. Determinação da resistência ao manchamento	91
6.4.3. Determinação da resistência ao desgaste abrasivo	92
6.4.4. Determinação da durabilidade em ciclos de molhagem e secagem.....	93
6.4.5. Determinação da resistência a ciclos de congelamento e degelo	94
7. CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Propriedades relatadas para os mármore compactos.....	8
Tabela 4.2. Propriedades de resinas utilizadas na comparação de valores entre um poliéster insaturado ortoftálico incolor de baixa viscosidade e um sistema epoxidico incolor de baixa viscosidade (Fonte: REDELEASE, 2015).....	15
Tabela 4.3. Ensaios e análises recomendados de acordo com o uso pretendido	24
Tabela 5.1. Faixas granulométricas utilizadas	34
Tabela 5.2. Matriz de experimentos para determinar a densidade aparente seca.....	35
Tabela 5.3. Níveis dos fatores utilizados	38
Tabela 5.4. Matriz de planejamento fatorial 2^3 utilizada.....	38
Tabela 5.5. Reagentes utilizados no ensaio de resistência ao ataque químico.....	45
Tabela 6.1. Composição química do mármore calcita utilizado	50
Tabela 6.2. Índices físicos para o mármore calcita e para o poliéster insaturado ortoftálico (média + erro padrão)	51
Tabela 6.3. Propriedades mecânicas para o mármore calcita e para o poliéster insaturado (média + erro padrão).....	52
Tabela 6.4. Densidade aparente seca das misturas testadas.....	54
Tabela 6.5. Análise de variância (ANAVA) para os modelos considerados: (a) linear, (b) quadrático e (c) cúbico completo	54
Tabela 6.6. Relação matemática entre as variáveis x_1 (grosso), x_2 (médio), x_3 (fino), e a densidade aparente seca para os modelos estudados	56
Tabela 6.7. Análise de variância (ANAVA) para o modelo cúbico modificado .	57
Tabela 6.8. Composições avaliadas para a escolha da composição granulométrica a ser utilizada no planejamento fatorial	60

Tabela 6.9. Média + erro padrão para as tensões de ruptura e para os módulos em compressão e em flexão dos materiais produzidos com as composições CA, CB e CC	61
Tabela 6.10. Análise de variância (ANAVA) para propriedades mecânicas das rochas artificiais produzidas com as composições granulométricas CA, CB e CC	63
Tabela 6.11. Teste de Tukey para as propriedades mecânicas das rochas artificiais produzidas com as composições granulométricas CA, CB e CC	64
Tabela 6.12. Valores obtidos para os índices físicos das rochas artificiais produzidas com composições do planejamento fatorial (média + erro padrão)	67
Tabela 6.13. Média global e efeitos com significância estatística para os índices físicos	68
Tabela 6.14. Valores obtidos para as propriedades mecânicas das rochas artificiais produzidas com materiais do planejamento fatorial (média + erro padrão)	77
Tabela 6.15. Média global e efeitos com significância estatística para as propriedades mecânicas	77
Tabela 6.16. Perda de massa relativa para os materiais M2 e M4	88
Tabela 6.17. Redução de espessura para os materiais avaliados	92
Tabela 6.18. Perda de massa para o ensaio de desgaste acelerado em ciclos de molhamento e secagem	93
Tabela 6.19. Resistência à compressão uniaxial e módulo elástico observados no ensaio de resistência aos ciclos de congelamento de degelo	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Importações brasileiras acumuladas de materiais rochosos artificiais 2012 - 2014 (ABIROCHAS, 2015).....	9
Figura 4.2. Visão geral do equipamento de vibro compressão a vácuo (Toncelli, 1987)	11
Figura 4.3. Visão detalhada do sistema de vibro compressão (Toncelli, 1987)11	
Figura 5.1. Aparato utilizado na determinação da densidade aparente seca das partículas de mármore.....	35
Figura 5.2. Misturador a vácuo utilizado na produção das placas	40
Figura 5.3. Molde a vácuo utilizado na produção das placas	41
Figura 6.1. Difratoograma de raios X do mármore calcita utilizado	49
Figura 6.2. Superfícies de resposta simplex para a densidade aparente seca (g/cm^3) das partículas de mármore para os diferentes modelos avaliados: (a) linear, (b) quadrático e (c) cúbico	55
Figura 6.3. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico	56
Figura 6.4. Superfície de resposta simplex para a densidade aparente seca (g/cm^3) das partículas de mármore utilizando o modelo cúbico modificado.....	57
Figura 6.5. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico modificado	57
Figura 6.6. Superfície de resposta simplex em 3D para a densidade aparente seca (g/cm^3) das partículas de mármore utilizando o modelo cúbico modificado	59
Figura 6.7. Composições avaliadas para escolha da composição granulométrica.....	59

Figura 6.8. Média + erro padrão para as tensões de ruptura e para os módulos elásticos em compressão das composições CA, CB e CC	61
Figura 6.9. Média + erro padrão para as tensões de ruptura e para os módulos elásticos em flexão das composições CA, CB e CC	62
Figura 6.10. Média + erro padrão para as densidades e porosidades aparentes das rochas artificiais produzidas com o planejamento fatorial	68
Figura 6.11. Micrografias com aumento de 100X dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.	72
Figura 6.12. Micrografias com aumento de 1000X dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.	74
Figura 6.13. Micrografias com aumento de 50X da superfície de fratura dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.	75
Figura 6.14. Média + erro padrão para as propriedades mecânicas em compressão dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.	78
Figura 6.15. Média + erro padrão para as propriedades mecânicas em flexão dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.	80
Figura 6.16. Módulos de armazenamento para os mármore compactos alternativos e para as matérias primas mármore calcita (MC) e poliéster insaturado (PO).....	82
Figura 6.17. Tangente delta para as MCA e para as matérias primas	83
Figura 6.18. Curvas TGA para as matérias primas (PO e MC) e para os materiais M2 e M4.....	85
Figura 6.19. Curvas DTG para as matérias primas e para os materiais M2 e M4	86
Figura 6.20. Superfície atacada com reagentes de natureza ácida (MEV 1000 x). (a) M2 – NH ₄ Cl (b) M2 – C ₆ H ₈ O ₇ (c) M2 – HCl (d) M4 – NH ₄ Cl (e) M4 – C ₆ H ₈ O ₇ (f) M4-HCl.....	89
Figura 6.21. Superfícies atacadas por agentes alcalinos (MEV 1000 x). (a) M2 - NaClO (b) M4 - NaClO (c) M2 – KOH (d) M4 – KOH	90
Figura 6.22. Resistência ao manchamento do mármore calcita (MC) e dos materiais M2 e M4.....	91

LISTA DE SIGLAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANAVA – Análise de variância

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais

DMA – Análise Dinâmico Mecânica

DRX – Difração de raios X

DTG – Derivada da curva termo gravimétrica

E' – Módulo de armazenamento

EN – Norma européia

FRX – Fluorescência de raios X

GPa – Giga Pascal

MC – Mármore calcita

MCA – Mármore compacto alternativo

MEKP – Peróxido de metil etil cetona

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

mm Hg – Milímetros de mercúrio

MPa – Mega Pascal

NBR – Norma Brasileira

PET – Polietileno tereftalato

PVC – Policloreto de vinila

PO – Poliéster insaturado ortoftálico

Tg – Transição vítrea (temperatura)

TGA – Análise termogravimétrica

TMR – Teor mínimo de resina

VV – Volume vazio

RESUMO

RIBEIRO, Carlos Eduardo Gomes, D.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, outubro de 2015. Desenvolvimento de um mármore artificial alternativo com resíduo da indústria de mármore e poliéster insaturado. Orientador: Prof. Rubén Jesús Sanchez Rodriguez.

As rochas artificiais compactas são materiais compostos por um alto teor de agregados naturais, apresentando um baixo teor de material polimérico em sua composição. Estas rochas artificiais apresentam baixa porosidade e propriedades mecânicas superiores às observadas nas rochas naturais. Dados da Associação Brasileira de Rochas Ornamentais apontam para uma demanda crescente deste tipo de material. O Brasil figura entre os maiores produtores mundiais de rochas ornamentais, gerando um enorme volume de resíduos rochosos. Este trabalho visa avaliar as propriedades de rochas artificiais compactas produzidas com resíduos do beneficiamento de um mármore calcítico e um poliéster insaturado ortoftálico. Para o desenvolvimento deste estudo foram avaliadas, através do uso de metodologia SIMPLEX, composições granulométricas com elevado empacotamento, além disso, foram avaliados os efeitos da composição e de fatores de processo (pressão de compactação e nível de vácuo) nas propriedades mecânicas e no comportamento térmico desses materiais. Ensaio tecnológicos, relacionados

ao uso do material, como o de resistência aos ataques químicos, o de resistência ao manchamento e o de resistência ao desgaste abrasivo foram realizados para duas composições selecionadas do estudo dos fatores de processo. Dentre os modelos estatísticos avaliados no estudo da granulometria, o modelo cúbico apresentou-se como o mais representativo para o empacotamento obtido na mistura de partículas. Na avaliação da influência dos fatores (composição, nível de vácuo e pressão de compactação) sobre as propriedades observou-se que a composição foi o fator mais significativo, de modo que os materiais produzidos com o menor teor de partículas (80 %m/m) apresentaram valores de porosidade aparente, em média, 2,3 vezes menores e valores para as propriedades mecânicas em média 20% superiores aos apresentados pelas composições com maior teor de particulado (85 %m/m), além disso, picos de tangente delta de menor intensidade foram observados para os materiais com 85 %m/m de partículas. Além da composição, o uso de um nível de vácuo mais elevado (100 mm Hg) deu origem a materiais com porosidades, em média, 1,3 vezes menores, assim como valores de resistência mecânica cerca de 10 % maiores que a dos materiais produzidos com o nível mais baixo de vácuo (200 mm Hg). Para a pressão de compactação, o valor de 1 MPa mostrou-se mais adequado que o de 10 MPa, uma vez que o uso da maior pressão não apresentou efeito significativo sobre as propriedades. Na avaliação tecnológica, foram comparados materiais produzidos com o nível de vácuo de 100 mm Hg, pressão de compactação de 1 MPa e com os dois teores de partículas. O material produzido com menor teor de partículas apresentou maior resistência aos ataques químicos e ao manchamento, assim como menor desgaste em ciclos de molhagem e secagem. Apesar do material com 80% m/m de partículas ter apresentado maior desempenho frente à algumas situações agressivas, quando avaliados a resistência ao desgaste abrasivo e a queda de resistência mediante ciclos de gelo e degelo não foram observadas diferenças entre os materiais avaliados na caracterização tecnológica.

Palavras chave: rochas artificiais, resíduo de mármore, metodologia SIMPLEX, planejamento fatorial

ABSTRACT

RIBEIRO, Carlos Eduardo Gomes, D.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, October, 2015. Development of an alternative artificial marble with waste of marble industry and unsaturated polyester. Advisor: Prof. Rubén Jesús Sanchez Rodriguez.

The compact artificial stones are materials composed by a high content of natural aggregates, with a low polymer content in your composition. These artificial stones presents low porosity and greater mechanical properties than natural stones. The Brazilian Association of Ornamental Stones reports a growing demand to these materials. Brazil is between greater worldwide ornamental Stone producers, generating an enormous amount of rock wastes. This work aims to evaluate properties of compact artificial stones produced with wastes of calcitic marble and orthophthalic unsaturated polyester. In development of this study were evaluated, through SIMPLEX methodology, granulometric compositions with higher packing, in addition, were evaluated effects of composition and variables of process (compaction pressure and vacuum level) on mechanical properties and thermal behavior of these materials. Technological tests, related to material application, like chemical resistance, staining resistance, and wear resistance, were performed for two compositions selected from study of effects of process variables. Between

evaluated statistical models on granulometry study, cubic model show be most representative to the packing from particles. On evaluation of effects of process variables (composition, vacuum level and compaction pressure) on the properties, were observed that composition was the most significant factor, such that materials produced with lower particle content (80 %wt) show lower apparent porosity, around 2.3 times, and higher mechanical resistance, around 20%, than observed by compositions with greater particle content (85%wt), furthermore, tangent delta peaks with lower intensity were observed to materials with 85%wt of particles. Besides the composition, the use of greater vacuum level (100 mm Hg) originate materials with lower porosity, around 1.3 times, and greater mechanical resistance, around 10%, than materials produced with lower vacuum level (200 mm Hg). To compaction pressure, the value of 1 MPa show more adequate than 10 MPa, once the greater compaction pressure don't presented significant effect on the properties. In technological tests, were compared materials produced with a vacuum level of 100 mm Hg, compaction pressure of 1 MPa and with two particle contents. The material with lower particle content presented greater chemical resistance, staining resistance, even as lower wear in wet and dry cycles. Besides material with 80%wt of particles presented greater performance to some aggressive situations, when wear resistance and resistance after freezing and thawing cycles were evaluated, don't were observated differences between evaluated materials.

Keywords: artificial stones, marble waste, SIMPLEX methodology, factorial plan

1. INTRODUÇÃO

Rochas artificiais compactas, ou rochas de engenharia (engineered stones), são materiais compostos por um alto teor de agregados naturais, apresentando um baixo teor de material polimérico em sua composição. De acordo com Cruz (2003), os agregados que compõe as rochas artificiais compactas podem ser constituídos por partículas de mármore, granito, areia de quartzo, cristais de vidro, entre outros.

Uma vez que apresentam baixa porosidade e baixa absorção de água, as chapas de rocha artificial apresentam propriedades mecânicas superiores às de rochas naturais, o que torna estes materiais ideais para recobrimento de paredes e pisos (Lee et al., 2008).

Essa classe de rochas artificiais têm tido uma demanda crescente em todo o mundo. Espera-se, para o mercado norte americano, um aumento de 36% na demanda por estes produtos entre 2011 e 2016 (Woodworking, 2012). No caso do Brasil, dados da Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais, ABIROCHAS, indicam um crescimento considerável na demanda nacional (ABIROCHAS, 2015).

O Brasil figura entre os 4 maiores produtores mundiais de rochas ornamentais (Montani, 2013), tendo sido estimada uma produção superior a 10 milhões de toneladas de rochas ornamentais para o ano de 2014 (ABIROCHAS, 2015).

As diversas etapas envolvidas na extração e beneficiamento dessas rochas naturais (lavra, desdobramento, polimento e corte/acabamento), geram uma grande quantidade de resíduos particulados. Çelik e Sabah (2008) apresentam em sua revisão que o volume de resíduo gerado na etapa de extração está entre 40 e 60% do volume de produção global, e que no beneficiamento cerca de 30 a 35% do volume do bloco é transformado em resíduo.

Esse considerável volume de resíduos de rochas apresenta problemas de transporte, de estocagem, e ambientais, além de possibilitar o surgimento nos operários de uma doença denominada de silicose, assim, a busca de alternativas para a utilização destes resíduos na produção de materiais com valor comercial é relevante sob vários aspectos (Gonçalves, 2000).

Diversos estudos vêm encontrando alternativas para o uso dos resíduos de rochas ornamentais na construção civil, dentre as alternativas propostas pode-se citar o reforço de polipropilenos, fabricação de tijolos, construção de estradas, impermeabilização de aterros urbanos e a produção de concretos (Souza et. al., 2009; Arruda e Ribeiro, 2011; Roohbakhshan e Kalantari, 2012; Bilgin et al, 2012; Saboya Jr, Xavier e Alexandre, 2007).

Além destas aplicações, os resíduos de rochas podem ser utilizados ainda na fabricação de rochas artificiais, um material de elevado valor agregado, elevada resistência mecânica e com demanda crescente nos últimos anos (Lee et al, 2008, Borsellino et al, 2009, Ribeiro, 2011 e Ribeiro et. al., 2014 a, b)

Visando maior compreensão do comportamento das rochas artificiais, realizou-se estudo para avaliar as propriedades de placas de rochas artificiais alternativas, produzidas com resíduo de mármore em matriz de poliéster insaturado ortoftálico. O domínio da produção destes materiais pode oferecer ao Brasil produtos com propriedades equivalentes às das rochas artificiais importadas, com valores reduzidos, empregando mão de obra local e proporcionando meios para a redução dos volumes de resíduos rochosos depositados diariamente, através de seu aproveitamento em produtos de alto valor agregado e ecologicamente corretos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho possui objetivos geral e específicos como segue abaixo.

2.1. Objetivo geral

Desenvolver um mármore artificial alternativo com propriedades mecânicas e tecnológicas que permitam sua utilização na construção civil, como alternativa ecológica para a utilização de resíduos da indústria de rochas ornamentais.

2.2. Objetivos específicos

- Investigar, por meio de modelagem de misturas granulométricas, uma composição que proporcione um maior empacotamento das partículas de resíduo de mármore;
- Avaliar, utilizando um planejamento fatorial 2^3 , a influência das variáveis, pressão de compactação, teor de particulado, e nível de vácuo, nos índices físicos, nas propriedades mecânicas, e no comportamento térmico de mármore compactos alternativos produzidos com partículas de mármore calcítico e poliéster insaturado ortoftálico.

- Correlacionar as propriedades mecânicas com o grau de empacotamento dos mármores compactos alternativos.
- Determinar as propriedades tecnológicas (resistência ao desgaste abrasivo, à ciclos de gelo e degelo, à ciclos de molhagem e secagem, ao ataque químico, e ao manchamento) de dois mármores compactos alternativos selecionados da etapa de planejamento fatorial.

3. JUSTIFICATIVAS

- As rochas artificiais, compostas predominantemente por partículas de rochas naturais, atualmente são produzidas principalmente na Europa e na China. Em 2014, cerca de 60 mil toneladas destes materiais foram importadas pelo Brasil, atingindo a cifra aproximada de U\$D 55 milhões, com variação positiva frente a 2013 (ABIROCHAS, 2015). Dessa forma, estudos que busquem nacionalizar a produção destes materiais tornam-se pertinentes, buscando promover o aproveitamento de nossos resíduos de partículas rochosas, e agregando valor aos mesmos.
- A produção brasileira de rochas ornamentais em 2014 atingiu cerca de 10 milhões de toneladas (ABIROCHAS, 2015). Uma vez cerca de 30 a 35% do volume do bloco é transformado em resíduo (Çelik and Sabah, 2008) durante o beneficiamento, estima-se que mais de 5 milhões de toneladas de resíduos de rochas tenham sido gerados em 2014 no Brasil. Uma vez que as rochas artificiais são produzidas com teores de carga mineral superiores a 80% m/m (Cruz, 2003), a produção destes materiais para atendimento do mercado interno brasileiro, poderia consumir, a cada ano, um volume superior a 40 mil toneladas de resíduos provenientes do processamento das rochas naturais, podendo este volume ser consideravelmente maior com a exportação destes materiais, contribuindo assim na redução dos volumes de resíduos depositados diariamente no meio ambiente.

4. REVISÃO DA LITERATURA

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

- A definição, classificação e propriedades, das rochas artificiais compactas.
- Uma visão de mercado e os conceitos envolvidos na produção das rochas artificiais compactas.
- A utilização de poliésteres insaturados e de resíduos de mármore na formulação de materiais compostos particulados.
- Considerações sobre a caracterização de materiais rochosos.
- Considerações sobre métodos estatísticos aplicados no desenvolvimento do estudo

4.1. As rochas artificiais compactas

As rochas artificiais têm hoje uma enorme importância na construção civil e podem ser enquadradas em quatro classes (Martins e Pereira, 2010):

- Produtos cerâmicos, que são os produtos baseados em argila, moldados plasticamente a frio e endurecidos por cozedura;
- Produtos vítreos, que são os materiais que adquirem plasticidade em elevadas temperaturas e endurecem com o resfriamento;

- Produtos compactos, que são materiais formados por partículas da rocha natural aglomerados por uma resina sintética sujeitos à compactação;
- Produtos hidráulicos, que são materiais similares aos produtos compactos, entretanto, utiliza-se um aglomerante hidráulico ao invés de uma resina polimérica.

As rochas artificiais classificadas como “produtos compactos” e como “produtos hidráulicos” se enquadram no termo “rochas aglomeradas”, definidas pela norma europeia EN 14.618 (2011) como sendo:

“Produto industrial feito a partir de uma mistura de agregados de vários tamanhos e naturezas (geralmente a partir de pedras naturais), às vezes misturada com outros materiais compatíveis, aditivos e aglutinantes.”

A norma EN 14.618 (2011) classifica as rochas aglomeradas em função da natureza de seus aglomerantes e dos agregados utilizados em sua produção. Como aglomerantes podem ser utilizados resinas poliméricas, cimentos hidráulicos ou uma mistura destes componentes, desde que o processo de consolidação do material seja irreversível. Já para os agregados que compõem as rochas aglomeradas, estes podem ser constituídos por partículas de: mármore, granito, areia de quartzo, cristais de vidro, espelhos, entre outros.

Assim, o material proposto neste estudo é classificado como um produto compacto, uma vez que uma resina polimérica é utilizada em sua composição, ou ainda como um mármore compacto, já que os agregados utilizados são de um mármore.

Molinari (2007) cita em sua revisão que as rochas artificiais compactas, ou seja, aquelas produzidas com o uso de resinas poliméricas, são materiais maciços, impermeáveis, e não mancham, uma vez que impedem a penetração de líquidos, mantendo-os apenas sobre a sua superfície, uma vez que a resina serve não só para fazer a aderência entre as partículas da rocha, mas penetra

entre os seus interstícios (vazios ou poros) eliminando a porosidade natural da rocha.

Os agregados utilizados podem estar na forma de grãos e/ou rochas de vários tamanhos, corantes a base de óxidos metálicos podem ser utilizados para pigmentação dos materiais. A granulometria e natureza dos agregados são escolhidos dependendo da aparência e propriedades físico-mecânicas do produto final que se deseja produzir (Breton, 2013).

Como as rochas artificiais compactas podem ser produzidas a partir de uma vasta gama de composições, podendo ser utilizadas diferentes resinas poliméricas e diferentes tipos de agregados, uma grande variedade de propriedades pode ser encontrada para este tipo de material, conforme a composição adotada.

Para o caso específico do material deste estudo, um mármore compacto, podem ser encontrados na Tabela 4.1 os valores para algumas propriedades físicas e mecânicas destes materiais, extraídas de sítios de fabricantes (RMC, 2015 e COMPAC, 2015) e das publicações de Borsellino et al (2009) e de Ribeiro et al (2014, b).

Tabela 4.1. Propriedades relatadas para os mármore compactos

	RMC Polaris	RMC Tradicional	COMPAC MARBLE	Ribeiro (2014, b)	Borsellino (2009)
Densidade aparente (g/cm³)	2,51 – 2,56	2,52 – 2,57	2,45 – 2,49	2,27	N.D.
Absorção de água (%)	0,06	0,09 – 0,32	0,04 – 0,11	0,67	0,25
Resistência à compressão (MPa)	130 – 150	97 – 131	130 – 137	81	N.D.
Resistência à flexão (MPa)	31	14 – 17	24 – 30	15	17

- N.D. – não determinado

Os valores indicados na Tabela 4.1, principalmente os fornecidos pelos fabricantes, serão utilizados como parâmetros para as propriedades dos mármore compactos alternativos (MCA) produzidos neste estudo.

Todos os mármore artificiais comerciais apresentados na Tabela 4.1 são, de acordo com os fabricantes, produzidos com teores aproximados de 95 % m/m de partículas de mármore e 5 % m/m de um poliéster insaturado. Já quanto aos materiais apresentados por Ribeiro e Borsellino, foram utilizados teores de 15 e 20 % m/m de poliéster insaturado respectivamente. De modo geral observa-se que materiais que apresentam menores valores para a absorção de água, e conseqüentemente menor porosidade, estão associados a maiores valores para as propriedades mecânicas, apontando para a importância da obtenção de baixos valores de porosidade.

4.2. Visão de mercado e produção das rochas artificiais compactas

Para as rochas artificiais compactas uma demanda de mercado crescente vem sendo observada. Espera-se para o mercado norte americano, um aumento de 36% na demanda por rochas aglomeradas compactas entre 2011 e 2016 (Woodworking, 2012). No caso do Brasil, dados da Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS) indicam crescimento na demanda nacional, como mostrado na Figura 4.1.

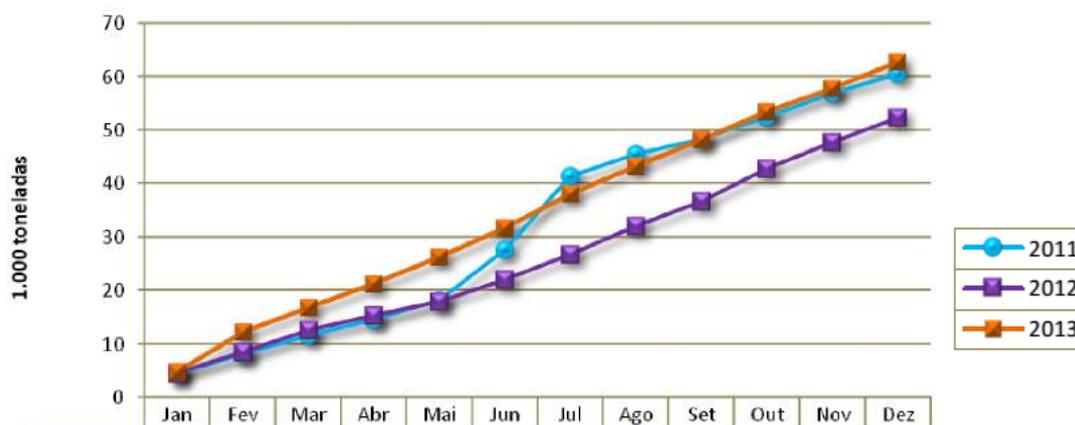


Figura 4.1. Importações brasileiras acumuladas de materiais rochosos artificiais 2012 - 2014 (ABIROCHAS, 2015)

Com relação ao processo de produção das rochas artificiais compactas, a norma EN 14.618 (2011) cita em seu texto que o processo de moldagem destes materiais envolve a compactação da mistura formada por

agregados e aglomerante em um molde através da aplicação de pressão mecânica e/ou vibração, podendo utilizar métodos de moldagem assistida por vácuo ou em molde aberto.

O processo denominado “Vibro Compressão a Vácuo” atualmente é apresentado pela indústria como sendo o adequado para a produção de rochas artificiais compactas. Neste processo, as cargas minerais são misturadas a uma resina polimérica e a massa é então compactada sob vibração e aplicação de vácuo. Após a fase de mistura dos componentes e compactação da mistura, os materiais são geralmente submetidos a um tratamento em temperaturas na faixa de 70 a 110 °C, visando promover a cura final da resina, ou seja, o entrecruzamento entre as cadeias poliméricas.

O processo de vibro compressão à vácuo para a produção de rochas artificiais é muito pouco relatado na literatura, entretanto, algumas patentes tratam de descrevê-lo.

A patente US 4,698,010 concedida a Marcello Toncelli em outubro de 1987, relata a produção de blocos por ação de vibração, compressão e vácuo. Neste documento, o requerente apresenta imagens de um equipamento capaz de produzir blocos com dimensões de 305 x 125 x 80 cm, utilizando cargas com tamanho de partícula tão grande quanto 200 mm e isentos de porosidades. O equipamento apresentado pelo inventor promove a mistura das cargas com a resina, a transferência para a forma e a vibro compressão da massa em atmosfera de baixa pressão, evitando assim a formação de poros pelo aprisionamento de ar na massa. Esta patente cita outras anteriores e aponta algumas limitações a estas. Para a patente italiana nº 82540/A/75 e seu aditivo, nº 85564/A/77, o requerente apresenta um processo similar, entretanto, limitado a partículas de até 4 mm, fato que reflete em limitações na aparência do material e em um maior consumo de resina, uma vez que partícula com menor tamanho apresentam uma maior área específica. Já para a patente nº 85558/A/81, partículas maiores são utilizadas, entretanto, a transferência do material para o molde é feita na presença de ar, o que reflete em um material

com elevada porosidade. Os desenhos apresentados na patente US 4,698,010 de 1987 são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3 (Toncelli, 1987).

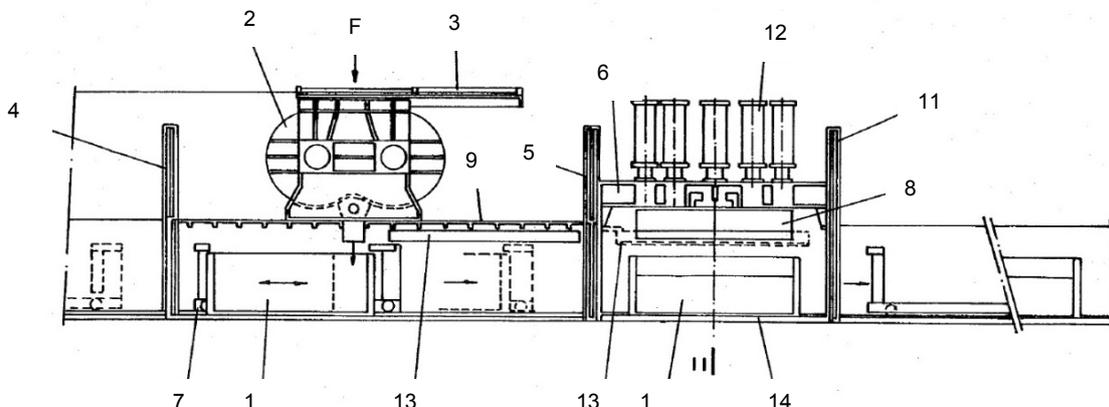


Figura 4.2. Visão geral do equipamento de vibro compressão a vácuo (Toncelli, 1987)

Na Figura 4.2, pode-se ver o misturador **2**, assentado sobre o túnel **9**. As lâminas do misturador **2** são colocadas em rotação por meio de dois redutores não mostrados na figura. Após carregamento do misturador **2**, pela porta **F** e introdução do molde **1** através do carro **7**, as portas **3**, **4** e **5** são fechadas e o vácuo é gerado no misturador **2** e no túnel **9**.

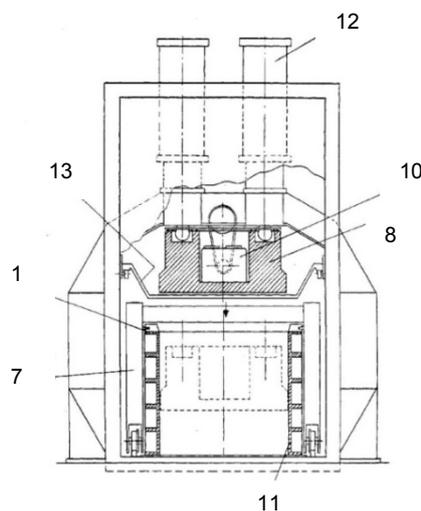


Figura 4.3. Visão detalhada do sistema de vibro compressão (Toncelli, 1987)

Após a mistura, o misturador **2** é descarregado no molde **1** que se movimenta alternativamente debaixo do misturador **2** para obtenção de uma distribuição homogênea da mistura. Enquanto a mistura é descarregada, a porta **11** é fechada e o vácuo é aplicado na câmara **6**. A porta **5** é aberta e o

molde **1**, transportado pelo carro **7** é introduzido na câmara de prensagem **6**. A porta **5** é fechada novamente e as portas **3** e **4** são abertas para início de um novo ciclo.

Na câmara de prensagem, apresentada com detalhes na Figura 4.3, a viga **8** é baixada pela ação dos cilindros pneumáticos **12**, promovendo sobre a massa uma ação combinada de vibração e compressão, em uma atmosfera privada de ar. Após ação da pressão e da vibração, a porta **11** é aberta e o molde retirado da câmara.

Cruz (2003) descreve um processo em que as matérias primas são pesadas, misturadas em misturadores planetários, divididas em formas nas dimensões das placas, e levadas a uma câmara de vácuo. Após a evacuação da câmara, o pistão da prensa, que possui as mesmas dimensões da placa a comprimir, martela sobre a placa na razão de 3400 golpes por minuto, de 50 a 60 segundos. Uma vez prensada, a placa é levada a um forno para cura da resina a 85°C. O forno apresenta funcionamento contínuo, e tem capacidade para 18 placas que levam 25 minutos entre a entrada e a saída do forno.

Já a patente US 2010/0063193 A1, da empresa Consentino e do inventor Juan Cruz, descreve um processo em que as matérias primas são pesadas e misturadas em um misturador planetário. Após a homogeneização da mistura, a massa é distribuída em formas e levada a etapa de vibro compressão a vácuo, com uma força de 6 kgf/cm² durante 2 a 3 minutos. Após a compactação, as placas são levadas para fornos de cura em temperaturas entre 70 e 110°C, por um tempo de 30 a 60 minutos (Cruz, 2010).

De modo geral observa-se que os processos descritos nas patentes apresentam:

- Mistura dos componentes em misturadores planetários,
- Compactação a vácuo da mistura,
- Uso de temperaturas elevadas para promover a cura final do polímero.

Já quanto à composição das rochas artificiais compactas a norma EN 14.618 (2011) não estabelece um tipo de resina ou agregado, nem tampouco seus teores. Entretanto esta norma fornece alguns parâmetros de composição ao citar que o processo deve ser irreversível, limitando os polímeros aglomerantes ao grupo dos polímeros termofixos. Além disso, a norma cita ainda que o volume de aglomerante deve ser menor que o dos agregados para que o material seja considerado uma rocha artificial compacta.

Cruz (2003) sugere faixas para a utilização de matérias primas na produção das rochas artificiais. Dentre outros componentes, o autor cita o uso de teores de resina poliéster na faixa de 7 a 14% m/m, não especificando, no entanto, o tipo do poliéster a ser utilizado. Além disso, o autor informa que diversas cores podem ser obtidas por meio da utilização de corantes, principalmente na forma de óxidos inorgânicos, em teor de 4% m/m em relação à resina.

Já Cruz (2010) sugere faixas de composição e relata que a percentagem a ser utilizada de cada granulometria depende do efeito visual desejado. A patente sugere teores entre 6 e 20% m/m de resina.

Os agregados utilizados na produção das rochas artificiais compactas podem ser adquiridos já divididos nas diversas granulometrias exigidas ou podem ser preparados em uma unidade de britagem e classificação, montada em anexo à fábrica (Cruz, 2003; Breton, 2013).

A companhia italiana Breton, é o maior fabricante de equipamentos para a produção de rochas artificiais compactas, produzindo equipamentos para este fim desde a década de 1960. A Breton possui linhas para a produção de rochas artificiais compactas na forma de blocos ou na forma de chapas.

Quando produzidos em blocos utilizam-se predominantemente agregados minerais calcários, entretanto, outros tipos de cargas podem ser adicionados à composição para obtenção de efeitos desejados. Os blocos são posteriormente serrados e polidos, de modo semelhante às rochas naturais, obtendo-se chapas de espessura superior a 7 mm. A produção de uma planta

de produção de blocos varia entre 1000 e 8000 m² de produtos acabados por dia de trabalho (Breton, 2013).

Nas linhas de produção de chapas, diversos tipos de agregados podem ser utilizados como quartzo, granito, areia de sílica, mármore, madre pérola, vidros coloridos, espelhos, metais, entre outros. Silanos organofuncionais são utilizados como agentes de ligação entre as partículas minerais e as cadeias de polímero. No processo de produção de chapas, as peças são moldadas em moldes elastoméricos e compactadas por um processo de vibrocompressão a vácuo, exigindo baixos teores de ligantes, garantindo uma alta compactação das partículas e muito baixa porosidade. As chapas produzidas têm entre 125 x 306 cm e 165 x 330 cm, com espessura entre 7 e 30 mm. A produção de uma planta de chapas varia entre 1000 e 3300 m² por dia trabalhado (Breton, 2013).

4.3. Utilização de poliésteres insaturados e de resíduos rochosos na formulação de compósitos particulados

4.3.1. Fundamentos sobre o poliéster insaturado

As resinas poliméricas mais utilizadas e de menor custo são os poliésteres insaturados. Comparando os valores de venda no varejo de resinas de poliéster insaturado de baixa viscosidade com o de um sistema epoxidico incolor de baixa viscosidade observa-se que os poliésteres insaturados apresentaram valores de venda cerca de 2 vezes menores que o sistema epoxidico (Tabela 4.2).

O poliéster é obtido da interação de ácidos saturados e insaturados com glicóis (Gündüz, 1998). Se fossem empregados apenas ácidos insaturados na fabricação de resina de poliéster, o espaçamento entre as duplas ligações seria curto, resultando de um material frágil e quebradiço, sendo assim, a presença de ácidos saturados, atuando como extensores de

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

Tabela 4.2. Propriedades de resinas utilizadas na comparação de valores entre um poliéster insaturado ortoftálico incolor de baixa viscosidade e um sistema epoxidico incolor de baixa viscosidade (Fonte: REDELEASE, 2015)

	Poliéster insaturado ortoftálico (ARAZYN 1.0)	Poliéster insaturado isoftálico (ARAZYN 11.0)	Sistema epoxidico (SILAEX SQ2004 e SQ3154 2:1)
Resistência à tração (MPa)	55,8	55,1	42,7
Alongamento %	3,2	2,6	4,9
Temperatura de distorção térmica (HDT) °C	65	100	70 – 80
Dureza Barcol	35 – 40	40	20 – 30
Valor (R\$/ Kg)	19,59	21,35	43,98

Como há um grande número de ácidos e glicóis disponíveis, há possibilidade de se obter uma grande variedade de resinas. Entretanto, fatores, como custo de matéria prima e facilidade de processamento, reduzem este número (Levy Neto e Pardini, 2006). Os glicóis mais comuns na composição dos poliésteres insaturados são o propilenoglicol, etilenoglicol e o dietilenoglicol. Para os ácidos, os mais comuns são os anidridos ftálico, adipico e maleico. O anidrido ou o ácido maleico é necessariamente incorporado para prover as duplas ligações que irão interagir no entrecruzamento das cadeias poliméricas (Gündüz, 1998).

Um monômero vinílico é adicionado aos poliésteres insaturados atuando como solvente e como agente de copolimerização durante a cura. O estireno é o monômero vinílico mais usado nos poliésteres insaturados, sendo que nas resinas tradicionais, o teor de estireno varia entre 35 e 45% m/m. O uso de solventes reativos, como o estireno, promovem reações de

entrecruzamento, permitindo a conexão entre cadeias poliméricas, produzindo uma rede tridimensional, a qual converte o sistema da resina de um líquido viscoso em um sólido termorrígido. Durante a moldagem, a maior parte do estireno da resina atua como agente de entrecruzamento. O estireno restante é encapsulado na resina ou liberado para a atmosfera na forma de gás. (Fink, 2005; Cao e Lee, 2003 e Williams et. al., 1996).

A cura das resinas de poliéster insaturado é obtida, em geral, com um iniciador de radicais. Ainda que uma grande variedade de iniciadores esteja disponível, normalmente utilizam-se peróxidos para a cura das resinas a frio ou a quente (Fink, 2005).

O tipo e a quantidade de iniciador podem influenciar o poliéster insaturado residual e o monômero de estireno residual na cura das resinas de poliéster insaturado. Cao e Lee (2003) apresentam em sua revisão que alguns estudos apontam para a utilização de altos níveis de peróxidos na obtenção de baixos teores residuais em resinas poliéster curadas a temperatura ambiente. Entretanto, uma grande quantidade de iniciador pode reduzir o tempo de gel. Um tempo de gel suficientemente longo é muito importante para enchimento do molde e molhamento da carga.

Além do tipo de iniciador, a temperatura apresenta grande influência nos teores residuais das resinas poliéster insaturado. Em processamentos à temperatura ambiente, sem fontes externas de aquecimento, as cadeias poliméricas apresentam dificuldade de movimentação após a gelificação e a reação se torna de difusão controlada. Isso impede as resinas de poliéster insaturado de alcançarem uma grande conversão final (Cao e Lee, 2003).

Na prática, sistemas de cura à temperatura ambiente não atingem cura total, sendo necessário efetuar uma pós-cura, a uma determinada temperatura e um determinado tempo para completar a reação (Levy Neto e Pardini, 2006).

As resinas produzidas com anidrido ortoftálico, ou seja, as denominadas ortoftálicas, são aplicadas na maioria dos casos em função de

seu baixo custo, embora apresentem limitada estabilidade térmica e resistência química (Gündüz, 1998).

4.3.2. Compósitos particulados em matriz de poliéster insaturado

As resinas de poliéster insaturado podem ser combinadas com diferentes aditivos e cargas para melhorar e aumentar as propriedades físicas e mecânicas. As cargas são geralmente materiais inorgânicos inertes, na forma de pó ou fibra. Estes materiais devem ser cuidadosamente selecionados para que sejam alcançadas as propriedades requeridas do produto. As cargas devem estar livres de óleos, poeiras e umidade. A umidade, particularmente, pode apresentar problemas sérios na produção dos compósitos, como polimerização parcial e porosidades, principalmente em peças moldadas (Gündüz, 1998).

São conhecidas várias formas de partículas entre elas quadradas, triangulares e redondas, mas as dimensões observadas de todos os lados são mais ou menos iguais. Exemplos de cargas incluem o carbonato de cálcio, argila, alumina, areia de sílica, talco, sulfato de bário, pó de vidro, mica, hidróxido de alumínio, celulose, mármore, e rochas moídas. Normalmente, a força do compósito depende do diâmetro das partículas, do espaço inter partículas e da fração de volume do reforço. As propriedades da matriz também influenciam o comportamento do compósito (Ventura, 2009 e Fink, 2005).

A adição de cargas particuladas provoca um aumento na viscosidade da resina, dificultando o processamento. Essas cargas geralmente reduzem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga. Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração na cura (Rabello, 2007).

Partículas rígidas, quando adicionadas aos polímeros, geralmente aumentam o módulo de elasticidade e a temperatura de deflexão térmica, diminuem a contração no molde, podem diminuir o calor específico e aumentar

a condutividade térmica, aumentam a opacidade de compósito e podem melhorar a aparência (Dalpiaz, 2006).

Aruniit, Kers e Tall (2011), citam em sua revisão que o teor de carga no compósito depende do produto a ser fabricado. Se o produto for uma simples chapa, o conteúdo de carga pode estar na faixa entre 66 e 92% m/m, entretanto, quando a geometria do produto é mais complexa, como em lavatórios e banheiras, por exemplo, o teor de carga estará geralmente entre 55 e 62% m/m.

4.3.3. Os resíduos de mármore

A norma técnica NBR 6502 (1995) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define mármore como: “Rocha metamórfica derivada de calcários ou outras rochas sedimentares constituídas por carbonato de cálcio ou de magnésio”.

Vargas et. al. (2001) acrescenta à classificação da NBR 6502(1995) que sob o ponto de vista comercial, são incluídas também as rochas carbonáticas sedimentares, tal como calcário.

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

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

Outras propriedades do carbonato de cálcio que podem ser destacadas são a não abrasividade, é um material atóxico, apresenta baixa absorção de

plastificantes, boa resistência à decomposição térmica durante o processo e possui uma cor bastante clara (Ferreira e Nunes, 2007).

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

O Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais de rochas ornamentais. Montani (2013) aponta o Brasil entre os 4 maiores produtores mundiais de rochas ornamentais e, junto com China, Índia, e Turquia, respondem por dois terços da produção mundial de rochas.

Estima-se que em 2014, o Brasil tenha produzido 10 milhões de toneladas de rochas ornamentais, tendo sido a região Sudeste responsável por cerca de 64% deste volume. Os mármore, travertino e calcário representaram cerca de 20% da produção total no ano, ou seja, cerca de 2 milhões de toneladas (ABIROCHAS, 2015).

O beneficiamento dessas rochas envolve várias etapas. A primeira delas é responsável pela extração dos blocos a céu aberto nas grandes jazidas. Na segunda se processa então o desdobramento dos blocos ou o também chamado beneficiamento primário, com a utilização de equipamentos denominados teares. A próxima etapa é a transformação das placas em produto polido através do uso de equipamentos chamados politrizes. Finalmente as placas polidas são então cortadas e transformadas em produtos acabados como pisos, soleiras, pias, bancadas, etc...

As atividades de extração de blocos, mesmo quando a recuperação é relativamente elevada, geram grande quantidade de resíduos. O volume de resíduo gerado na etapa de extração corresponde de 40 a 60% do volume de produção global (Çelik and Sabah, 2008)

No desdobramento do bloco em chapas, cerca de 20 a 25% do bloco é transformado em pó através dos teares. O resíduo é constituído por pó de rocha acrescido de água no caso dos teares que usam fios diamantados, e no

caso dos teares que utilizam lâminas metálicas, acrescenta-se também cal, granalha e fragmentos metálicos provenientes do desgaste das lâminas, formando assim a polpa abrasiva (Reis e Tristão, 2007).

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

Braga et. al. (2010) publicaram estudo de caracterização ambiental de resíduos de rochas. Os autores avaliaram resíduos provenientes de casqueiros moídos, lamas de desdobramento de blocos, e lamas de polimento. Os autores observaram que todos os resíduos analisados se enquadravam na Classe II da ABNT NBR 10004 (2004), ou seja, os resíduos foram enquadrados como não perigosos. Dentro da Classe II, os casqueiros de mármore e o de granito cinza foram classificados como inertes (Classe II – B), enquanto que os granitos amarelo, preto, e verde analisados apresentaram teores de Al ou Fe acima dos permitidos pela norma brasileira, sendo então classificados como não inertes (Classe II – A). Para as lamas de serragem e polimento, todas foram classificadas como não inertes, ou seja, enquadradas na Classe II - A.

4.3.4. Relação entre estrutura e propriedades de compósitos com partículas rochosas aglutinadas por um poliéster insaturado

Alguns fatores têm demonstrado ser relevantes na estrutura e nas propriedades de materiais compósitos produzidos com partículas de rochas unidas por poliéster insaturado. Dentre estes fatores estão a relação entre os teores de partículas / poliéster, o grau de empacotamento obtido na moldagem.

Para a relação entre as concentrações de partículas rochosas e de poliéster insaturado, observa-se que maiores teores de poliéster insaturado

conduzem a materiais com maior resistência mecânica, como observado por Molinari (2007) e Borsellino et al (2009).

No estudo de Molinari (2007), este avaliou a influencia da concentração de carga mineral nas propriedades mecânicas de uma rocha artificial compacta produzida com um poliéster insaturado orto-tereftálico e partículas de granito caju. O autor obteve resistências à compressão de 97, 68 e 27 MPa para materiais produzidos com 85, 90 e 92% m/m de carga mineral respectivamente.

Borsellino, Calabrese e Di Bella (2009) também avaliaram o efeito da concentração de carga no desempenho de mármore compósitos, entretanto, diferente de Molinari (2007) produziram formulações com teores mais elevados de polímero, além de utilizarem partículas de mármore ao invés de granito. O tipo do poliéster insaturado utilizado não foi informado pelos autores. Valores de 31, 22 e 17 MPa foram atingidos para a tensão de ruptura em flexão de materiais com 60, 70 e 80% m/m de carga mineral respectivamente, apontando, juntamente com o estudo de Molinari (2007) para a queda da resistência mecânica com o aumento do teor de carga mineral nessa classe de materiais.

Essa menor resistência mecânica observada para maiores teores de carga está associada à maior resistência mecânica apresentada pelo poliéster insaturado quando comparada à do material rochoso.

O grau de empacotamento também tem apresentado influência relevante nas propriedades mecânicas das rochas artificiais compactas. Tem-se observado que maiores empacotamentos, evidenciados, na maioria das vezes, por menores valores de porosidade e maiores valores de densidade, estão associados a uma maior resistência mecânica. Na busca por maiores empacotamentos utilizam-se durante a moldagem: pressões de compactação, vácuo e vibração.

Tawfik e Skander (2006) avaliaram o efeito da pressão de compactação nas propriedades mecânicas de um concreto polimérico produzido com resíduos de mármore e um poliéster insaturado produzido a

partir da reciclagem de garrafas PET. A resina produzida pelos autores apresentou resistência à compressão próxima a 120 MPa e foi aplicada em teor de 12% m/m. Foram utilizadas pressões de compactação de 0, 29, 49, 68, 78 e 88 MPa, as quais resultaram materiais com resistência à compressão de 18, 48, 50, 58, 60 e 55 MPa respectivamente. Neste caso observou-se que maiores pressões de compactação foram associadas a maiores valores de resistência à compressão, o que segundo os autores está relacionado à capacidade da compactação de eliminar as porosidades entre as partículas. Observa-se ainda que para a maior tensão de compactação houve um ligeiro recuo no valor da resistência, o que não foi discutido pelos autores, entretanto Molinari (2007) e Lee et al (2008) apontam que o uso de tensões de compactação elevadas podem promover a ruptura das partículas rochosas, gerando um compósito sem a devida umectação das partículas pelo poliéster insaturado, e de resistência mecânica inferior.

Lee et al. (2008) avaliaram os efeitos da pressão de compactação, nível de vácuo e frequência de vibração nas propriedades de rochas artificiais compactas produzidas pelo processo de vibro compressão a vácuo. Foram utilizadas partículas de vidro e granito e uma resina poliéster insaturado em teor de 8% m/m. Neste estudo, foram avaliadas pressões de compactação de 4,9; 9,8; 14,7 e 19,6 MPa, níveis de vácuo de 50, 100, 150 e 200 mmHg e frequências de vibração de 8,3; 16,7; 33,3 e 50 Hz. Além disso, um procedimento de pós cura a 95 °C foi adotado.

Neste trabalho de Lee e colaboradores, os autores observaram que um aumento na pressão de compactação, até o nível de 14,7 MPa, era acompanhando de incrementos na densidade, nas propriedades mecânicas e de uma redução na absorção de água, por outro lado, quando utilizaram a pressão de 19,6 MPa observaram um recuo nos valores da densidade e das propriedades mecânicas, além de um aumento na absorção de água. O recuo das propriedades mecânicas para a maior pressão utilizada é atribuída à ruptura de partículas do agregado, enquanto que a menor resistência mecânica observada para os valores mais baixos da pressão de compactação estão associados a um menor empacotamento dos agregados.

Quanto ao nível de vácuo, observou-se para todos os casos que menores pressões apontavam para materiais com valores mais elevados para a densidade e para as propriedades mecânicas, assim como valores menores para a absorção de água, apontando para a eficiência do uso de maiores níveis de vácuo na moldagem com o objetivo de reduzir a porosidade e aumentar a resistência mecânica.

Já para a frequência de vibração os resultados obtidos pelos autores apontam que o aumento na frequência de vibração promove um aumento na densidade e nas propriedades mecânicas, além da redução na absorção de água até o valor aproximado de 33 Hz, não apresentando efeito significativo a partir deste ponto.

Assim, de modo geral, percebe-se no trabalho de Lee e colaboradores que maiores pressões de compactação, maiores níveis de vácuo e maiores frequências de vibração deram origem a materiais com maiores graus de empacotamento, refletidos pelas maiores densidades e menores valores de absorção de água observados, além de propriedades mecânicas mais atraentes. Os melhores valores obtidos pelos autores para as propriedades mecânicas, 150 e 50 MPa para as tensões de ruptura em compressão e flexão respectivamente, foram obtidos para as composições produzidas a partir das combinação de fatores 14,7 MPa para a tensão de compressão, 50 Hz para a frequência de vibração e de 50 mmHg para o nível de vácuo.

4.4. Considerações sobre a caracterização de materiais rochosos

Materiais, de modo geral, quando aplicados são sujeitos determinadas condições de uso. Assim, o conhecimento das propriedades de um material, relacionadas às suas condições de uso, mostra-se essencial para um correto dimensionamento e especificação.

Além das feições estéticas desejáveis para as rochas ornamentais e de revestimento, a seleção e o uso dos materiais devem levar em conta suas características tecnológicas, as quais refletem basicamente no comportamento

físico-mecânico das rochas nas condições normais de utilização (Chiodi Filho e Rodrigues, 2009).

A caracterização tecnológica de rochas é realizada por meio de ensaios e análises, cujo principal objetivo é a obtenção de parâmetros petrográficos, químicos, físicos e mecânicos do material, que permitam a qualificação da rocha para o uso (Frasca, 2002).

Os ensaios procuram representar as diversas solicitações às quais a rocha estará submetida durante todo o processamento até seu uso final. Estas solicitações são causadas, sobretudo, pela ação das intempéries, pela poluição ambiental, pelo ataque de produtos de limpeza e outros líquidos agressivos, pelo desgaste abrasivo, pelo impacto com outros corpos, entre outros (Alencar, 2013).

Considerando o uso requerido, são estabelecidos os ensaios recomendados para a caracterização das rochas ornamentais (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Ensaios e análises recomendados de acordo com o uso pretendido

USOS/ENSAIOS	AP	IF	DE	IM	CO	MD	FL	DT	ALT
Revest. externo	A	A	B	C	A	B	A	A	A
Revest. interno	A	A	B	C	A	C	A	B	C
Piso externo	A	A	A	B	A	C	A	A	A
Piso interno	A	A	A	B	A	C	A	B	B
Degraus	A	A	A	B	A	C	A	A	A
Tamos	A	A	B	B	A	C	A	C	A

AP: análise petrográfica / IF: índices físicos / DE: desgaste amsler / IM: impacto de corpo duro / MD: módulo de deformabilidade / FL: flexão / DT: dilatação térmica / ALT: alterabilidade
A: necessário / B: desejável / C: recomendável em casos especiais (Fonte: Alencar, 2013).

A partir da Tabela 4.3, observa-se que alguns testes são comuns a todos os tipos de uso como: análise petrográfica, índices físicos, resistência à compressão uniaxial e resistência à flexão. Enquanto que outros ensaios remetem às condições de aplicação do material.

Os procedimentos e padrões de avaliação dos resultados de ensaios tecnológicos são determinados por normas técnicas. No Brasil, os principais ensaios de caracterização tecnológica requeridos das rochas destinadas ao revestimento de edificações, com exceção das ardósias, estão normalizados pela norma ABNT NBR 15.845(2010), estando no escopo desta os métodos para a realização de:

- Análise petrográfica;
- Determinação os índices físicos;
- Determinação do coeficiente de dilatação térmica linear;
- Determinação da resistência ao congelamento e degelo;
- Determinação da resistência à compressão uniaxial;
- Determinação do módulo de ruptura (flexão em três pontos);
- Determinação da resistência à flexão por carregamento em quatro pontos;
- Determinação da resistência ao impacto de corpo duro.

Além da NBR 15.845(2010), outras normas ampliam as possibilidades de ensaios que simulam condições de uso destes materiais.

A NBR 12.042 (1992), por exemplo, traz procedimentos para determinação da resistência à abrasão de materiais inorgânicos, também conhecido como resistência ao desgaste Amsler. Este ensaio visa simular o desgaste abrasivo provocado pelo tráfego de pessoas e veículos.

Os ensaios de resistência ao manchamento e o de resistência à ataques químicos, que orientam quanto a aplicação e manutenção das rochas, especialmente quando usadas em pisos e balcões, são geralmente adaptados da NBR 13.818 (1997), que trata da especificação e métodos de ensaio para placas cerâmicas para revestimento (Alencar, 2013).

Já os ensaios classificados como “de alterabilidade” nos orientam quanto à durabilidade das rochas, simulando o envelhecimento ou alteração

acelerada, por meio da exposição da rocha aos agentes e aos poluentes atmosféricos. Alencar (2013) relaciona os seguintes ensaios de alterabilidade:

- Congelamento e degelo, que consiste na verificação de eventual queda de resistência mecânica após ciclos de congelamento e degelo;
- Choque térmico, que consiste na verificação de eventual queda de resistência mecânica após simulação de variações térmicas bruscas;
- Exposição a atmosferas salinas, que consiste na verificação visual das modificações decorrentes da exposição do material a névoas salinas;
- Exposição à atmosfera de dióxido de enxofre, que consiste na verificação visual das modificações decorrentes da exposição do material a um ambiente com água e ácido sulfúrico, simulando ambientes urbanos poluídos;
- Imersão parcial, que consiste na imersão parcial de corpos de prova em ácido sulfúrico para a simulação da cristalização de sais (eflorescências) na face polida dos ladrilhos;
- Saturação e secagem, que consiste em ciclos de imersão dos corpos de prova em solução salina e secagem em estufa.

Para as rochas artificiais não existem normas brasileiras que orientem quanto à sua avaliação, entretanto, uma vez que as rochas artificiais são utilizadas nas mesmas condições observadas para as rochas naturais, estas devem ser avaliadas com os mesmos tipos de procedimentos.

4.5. Considerações sobre planejamento experimental

O estudo científico de um fenômeno consiste essencialmente na observação de fatos e no estudo de teorias relacionadas a ele. Por meio da formulação de hipóteses sobre o mesmo e da verificação da veracidade dessas hipóteses, obtém-se o conhecimento científico (Lima e Abreu, 2007).

Métodos experimentais são amplamente utilizados em pesquisa. O principal objetivo da pesquisa científica é, geralmente, mostrar a significância

estatística do efeito que um determinado fator exerce sobre a variável dependente de interesse (StatSoft, 2014).

Em um experimento uma ou mais variáveis do processo são deliberadamente alteradas a fim de se observar o efeito sobre as variáveis de resposta. O delineamento de experimentos (DOE) é um procedimento eficiente para planejar experimentos de modo que os dados obtidos possam ser analisados produzindo conclusões válidas e objetivas (NIST/SEMATECH, 2014).

Os planejamentos de experimentos devem, quando possível, incluir réplicas, desta forma vários testes permitirão estimar a variância do erro do experimento e ainda investigar a adequabilidade do modelo ajustado (Action, 2014).

Diversos são os métodos utilizados no planejamento de experimentos e sua correta escolha depende dos objetivos do experimento e do número de fatores a ser investigado.

Para experimentos onde apenas um fator é estudado, delineamentos mais simples, como o delineamento em blocos casualizados ou quadrado latino são mais apropriados, entretanto, quando mais fatores estão envolvidos na análise, tratamentos mais complexos são requeridos, uma vez que, para estes casos, além do efeito do fator, podem aparecer efeitos decorrentes da interação entre os fatores. Para os estudos com mais de um fator, a melhor alternativa é estudar os fatores ao mesmo tempo, por meio de experimentos denominados fatoriais, em que os tratamentos são a combinação dos níveis de dois fatores (Lima e Abreu, 2007)

Existem ainda, experimentos envolvendo misturas, onde a soma das proporções dos fatores é sempre igual a 1. Neste caso, a existência dessa restrição, impõe algumas modificações nas metodologias do planejamento fatorial e da modelagem de superfícies de resposta para adaptá-las aos problemas específicos de misturas (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 1995)

Nas próximas subseções serão abordados alguns conceitos e

aplicações referentes ao planejamento fatorial e à modelagem de misturas.

4.5.1. Planejamento fatorial

Os ensaios fatoriais permitem além da economia de tempo e recursos, conclusões mais amplas sobre os fatores, incluindo o estudo da interação entre eles e maior precisão das estimativas dos efeitos principais. A desvantagem está relacionada com o aumento rápido de tratamentos à medida que aumenta o número de fatores ou o número de níveis desses fatores (Lima e Abreu, 2007)

Um plano experimental comum é aquele em que os fatores são fixados em dois níveis cada. Estes níveis são chamados de “alto” e “baixo”, ou +1 e -1, respectivamente. Um plano com todas as possíveis combinações dos níveis alto e baixo de cada um dos fatores é chamado de planejamento fatorial completo em dois níveis. Se existem k fatores, cada um em dois níveis, um planejamento fatorial completo com 2^k tratamentos é executado (NIST/SEMATECH, 2014).

Na prática, quando o número de fatores é maior ou igual a 5, o número de tratamentos torna-se excessivamente grande e utiliza-se então planos fatoriais chamados fracionários, que permitem uma triagem dos efeitos mais significativos com um número reduzido de tratamentos (NIST/SEMATECH, 2014 e Barros Neto, Scarminio e Bruns, 1995).

O efeito de um fator pode ser definido como a mudança sofrida pela variável resposta quando se passa do nível baixo do fator para o nível mais alto, já se o comportamento de um fator não é o mesmo nos dois níveis de outro fator, diz-se que existe interação entre os fatores. Matematicamente, o efeito da interação entre dois fatores é a metade da diferença entre os efeitos de um fator nos níveis do outro fator (Action, 2014).

Na pesquisa científica diversas são as aplicações do planejamento fatorial, seguem alguns exemplos.

Javorsky, Franchetti e Zhang (2014) utilizaram um planejamento fatorial completo no estudo da adesão de policloreto de vinila (PVC) em aço inox para aplicações automotivas. Foram utilizados quatro fatores com dois níveis e dois fatores com três níveis, num total de 36 tratamentos.

Romli et. al. (2012) utilizou um planejamento fatorial completo com dois níveis para o fator tempo de cura e três níveis para os fatores volume de fibra, e carga compressiva, em um estudo que trata de um compósito epóxi reforçado por fibra. A variável resposta analisada foi a tensão de tração. Em uma análise utilizando a análise de variâncias (ANAVA) ficou evidente que apenas o volume de fibra apresentava significância estatística, tendo os demais fatores e as interações apresentado muito baixa significância.

Bahiense et. al. (2012) utilizou planejamento fatorial no estudo da incorporação de rejeito de rocha em pavimento cimentício. Os autores utilizaram um plano com dois fatores em três níveis, identificando a faixa de trabalho mais apropriada.

Azevedo et. al. (2001) utilizaram planejamento fatorial buscando a obtenção de um modelo para descrever a influência dos parâmetros de sinterização nas propriedades dos compactos. Os autores utilizaram um planejamento com 4 fatores em 2 níveis.

Diversas outras aplicações podem ser encontradas na literatura, uma vez que em todas as áreas da pesquisa científica esta metodologia pode ser aplicada.

4.5.2. Modelagem de misturas

Um caso particular no planejamento de experimentos é aquele em que a soma das proporções dos fatores é sempre igual a 1, este caso ocorre quando se trabalha com a modelagem de misturas.

Na modelagem de misturas, a região experimental de interesse é limitada, isto é, nem todos níveis de um fator podem ser combinados com todos

os níveis de outros fatores em estudo (StatSoft, 2014).

Quando a única restrição é a de que a soma dos componentes da mistura deva ser 1, os modelos como malha simplex e simplex centróide são adequados para uso, entretanto, quando restrições adicionais são impostas, como por exemplo, valores máximos e/ou mínimos para os componentes, outros modelos diferentes dos convencionais precisam ser usados (NIST/SEMATECH, 2014).

Um bom exemplo em que se aplica a modelagem de misturas refere-se a problemas com o empacotamento e a porosidade esperada de misturas de partículas.

Muitos fatores podem afetar o empacotamento de partículas, mas na prática, existem três fatores principais: a distribuição de tamanho de partículas (adimensional), o formato das partículas e o tamanho absoluto das partículas (Zou, Gan e Yu, 2011).

Métodos práticos e geométricos foram desenvolvidos para prever as propriedades de misturas.

Zou, Gan e Yu (2011) publicaram artigo tratando da previsão da porosidade em misturas de partículas coesivas (finas) e partículas não coesivas (grossas), neste artigo, os autores comparam resultados experimentais com valores previstos por equações utilizadas na previsão do empacotamento de partículas. Apesar de as equações terem fornecido uma boa previsão para o empacotamento, sendo consideradas válidas pelos autores, nota-se que o resultado experimental apresentou um comportamento mais realista.

Bahiense (2011) e Bahiense et. al. (2012) usaram uma rede simplex para determinar um modelo matemático para obtenção de um maior empacotamento em misturas ternárias de partículas. Os autores indicam que a produção de concretos a partir das composições com maior empacotamento deram origem a materiais com maior tensão de ruptura em compressão, o que

aponta para a obtenção de melhores propriedades em compósitos produzidos com um maior empacotamento de partículas.

Como o maior empacotamento depende do tamanho, distribuição e formato das partículas, modelos individuais podem ser construídos para combinações específicas destes fatores.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram produzidas e avaliadas placas de mármore compacto alternativo (MCA).

Foram utilizados na produção das placas de MCA resíduos de um mármore calcítico e um poliéster insaturado ortoftálico incolor.

Uma composição granulométrica de maior empacotamento foi investigada através da metodologia SIMPLEX de superfície de resposta, além disso, materiais produzidos com três composições selecionadas da região de maior empacotamento foram avaliados mecanicamente para validação da composição granulométrica final.

Uma vez determinada a composição granulométrica, foram produzidos materiais baseados num planejamento fatorial 2^3 a fim de avaliar a influência dos fatores teor de carga, pressão de compactação e nível de vácuo nas propriedades das rochas artificiais produzidas.

Dentre os 8 materiais avaliados no planejamento fatorial, dois foram escolhidos para a determinação de propriedades tecnológicas relacionadas ao uso do material.

5.1. Materiais

5.1.1. O poliéster insaturado

Foi utilizado um poliéster insaturado ortoftálico incolor (PO), utilizado na reparação e estruturação de rochas ornamentais. Foram adquiridos 10 kg da resina no distribuidor REBRASA, na cidade de Cachoeiro de Itapemirim, ES.

Para cura do poliéster foi utilizado iniciador peróxido de metil etil cetona (MEKP), em teor de 1% em relação ao peso da resina.

Para o PO após cura foram avaliados os índices físicos (densidade, porosidade aparente e absorção de água), as propriedades mecânicas em compressão e flexão assim como seu comportamento térmico.

5.1.2. O resíduo de mármore calcítico

Nesta pesquisa foram utilizados resíduos denominados casqueiros, que correspondem a faces laterais do bloco que são descartadas após a serragem.

O resíduo foi coletado na empresa POLITA, localizada no distrito de Santa Rosa, em Cachoeiro de Itapemirim, ES.

O resíduo foi coletado no ato da descarga de uma serrada, garantindo assim que todo o material coletado fosse do mesmo material.

O mármore calcítico (MC) utilizado é comercializado como “Mármore Calcita”. A escolha deste mármore se deu em função de um desejo expressado pela empresa fornecedora dos resíduos, uma vez que este é um dos principais materiais de seu catálogo.

Após coleta o resíduo foi britado em britador de mandíbulas e separado em três faixas granulométricas por peneiramento a seco, conforme apresentado na Tabela 5.1.

Para o mármore utilizado foram avaliados: a composição química e mineralógica, os índices físicos, as propriedades mecânicas em compressão e flexão, o comportamento térmico e a resistência ao desgaste abrasivo Amsler.

Tabela 5.1. Faixas granulométricas utilizadas

Classe	Faixa granulométrica (mm)
Grosso	2,000 - 0,710
Médio	0,710 – 0,063
Fino	< 0,063

5.2. Métodos

5.2.1. Determinação da composição granulométrica de maior empacotamento e do teor mínimo de resina para a produção das placas de compósito

Neste trabalho, utilizou-se a metodologia de redes SIMPLEX para previsão do empacotamento de misturas de partículas do mármore calcítico (MC). As misturas foram feitas para as partículas de mármore considerando as três faixas granulométricas apresentadas na Tabela 5.1.

O empacotamento das misturas foi associado com a densidade aparente seca das misturas, uma maior densidade aparente seca é associada com um maior empacotamento de partículas.

Recomendações e dispositivos relacionados no método B da norma brasileira ABNT MB-3388 (1991), foram utilizados na determinação da densidade aparente seca das misturas.

De modo resumido, as misturas foram introduzidas em um recipiente de volume conhecido. Um peso de 10 Kgf foi posicionado sobre a mistura de partículas e o sistema foi vibrado em um vibrador de peneiras com frequência de 60 Hz por 10 minutos (Figura 5.1). No fim da vibração, a mistura contida no recipiente foi pesada e a densidade aparente seca calculada.

Um planejamento experimental com 13 composições de misturas de partículas de mármore (Tabela 5.2) e três repetições cada foi utilizado. Para os

modelos matemáticos, os parâmetros correspondentes foram: x_1 = grosso (G), x_2 = médio (M), e x_3 = fino (F) (Tabela 5.1).



Figura 5.1. Aparato utilizado na determinação da densidade aparente seca das partículas de mármore

Tabela 5.2. Matriz de experimentos para determinar a densidade aparente seca

Composição	x1	x2	x3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	1/3	2/3	0
9	1/3	0	2/3
10	2/3	1/3	0
11	2/3	0	1/3
12	0	1/3	2/3
13	0	2/3	1/3

Análises estatísticas foram realizadas para determinar a precisão dos modelos estudados. Foram avaliados os modelos: linear, quadrático e cúbico completo. Foram avaliados o ajuste dos modelos e a significância dos coeficientes para o modelo com melhor ajuste. Coeficientes sem significância estatística foram excluídos do modelo e um modelo modificado foi proposto.

5.2.1.1. Determinação do teor mínimo de resina

Na determinação do teor mínimo de resina foi utilizada a Equação 5.1 para cálculo do volume vazio (VV) presente na mistura das partículas de mármore.

$$VV \% = \left(1 - \frac{\text{densidade aparente seca das partículas}}{\text{densidade da calcita}}\right) \times 100 \quad \text{Eq. 5.1}$$

Sabendo-se o volume vazio a ser preenchido pela resina polimérica, utilizou-se a Equação 5.2 para cálculo do teor mínimo de resina (TMR). O resultado da Equação 5.2 corresponde à menor porcentagem em peso de resina a ser utilizada na produção das placas de modo a preencher o volume vazio entre as partículas.

$$TMR \%p = \frac{VV\% \times \rho \text{ Resina} \times 100}{VV\% \times \rho \text{ Resina} + (100 - VV\%) \times \rho \text{ Calcita}} \quad \text{Eq. 5.2}$$

5.2.1.2. Escolha da composição na região de maior empacotamento

Dentro da região de maior empacotamento, observada no diagrama obtido como superfície de resposta para a densidade aparente seca, uma composição foi escolhida aleatoriamente, e outras duas derivaram desta. As composições, quando comparadas de duas a duas, apresentam um dos teores inalterado, ou seja, a variação de composição acompanhava um dos eixos do diagrama. Foram produzidas 6 placas de cada composição, conforme procedimento descrito em 5.2.3.

Cruz (2010) indica uma pressão de compactação menor que 1 MPa, entretanto, Lee et al. (2008) e Molinari (2007) observaram que maiores pressões de compactação geravam materiais com maior resistência à compressão, desde que a pressão de compactação não fosse suficiente para romper as partículas de reforço. Lee et al. (2008) chegaram a um valor próximo a 15 MPa como pressão ideal de compactação, entretanto, os pesquisadores utilizaram partículas de vidro e granito, que possuem resistência mecânica superior à das partículas de mármore.

Valores referentes ao nível de vácuo não são encontrados nas patentes que descrevem o processo de vibro compressão. Lee et al. (2008) utilizou valores entre 50 e 200 mmHg, observando que maiores níveis de vácuo (menores valores de pressão) geravam materiais com melhores propriedades em compressão.

Para a produção das rochas artificiais utilizadas na avaliação da composição granulométrica, que são adiante denominadas CA, CB e CC, foi utilizada uma pressão de compactação de 10 MPa e um nível de vácuo de 100 mm Hg, além do teor mínimo de resina (15 % m/m) determinado na Seção 5.2.1.1.

Os materiais produzidos nessa etapa foram avaliados quanto às propriedades mecânicas em compressão e flexão.

Buscaram-se diferenças significativas nas propriedades apresentadas pelas três composições, de modo a orientar a escolha da composição granulométrica a ser utilizada no planejamento fatorial.

5.2.2. Avaliação da influência de fatores de processo nas propriedades dos mármore artificiais por meio de um planejamento fatorial 2^3 completo

Uma investigação para avaliar os efeitos dos principais fatores envolvidos na produção das placas de mármore compacto alternativo (MCA) foi promovida utilizando a metodologia do planejamento fatorial.

Os fatores considerados foram: a pressão de compactação (P), o teor de carga particulada (C) e o nível de vácuo (V). Foram utilizados dois níveis de cada fator (Tabela 5.3), e um planejamento fatorial completo 2^3 foi executado (Tabela 5.4).

Tabela 5.3. Níveis dos fatores utilizados

Fatores	Nível baixo (-1)	Nível alto (+1)	Unidade
P	1	10	MPa
C	100 – (TMR + 5)	100 – (TMR)	% m/m
V	200	100	mmHg

- Nota: TMR = Teor Mínimo de Resina, determinado em 5.2.1.1

A pressão de compactação de 10 MPa foi escolhida pelos motivos descritos em 5.2.1.2 e a pressão de 1 MPa, trata-se de um valor ligeiramente superior ao valor descrito na patente de Cruz (2010). O valor descrito na patente de Cruz (2010) não foi utilizado por falta de resolução no indicador da prensa.

Tabela 5.4. Matriz de planejamento fatorial 2^3 utilizada

Material	P	C	V
M1	-1	-1	-1
M2	-1	-1	1
M3	-1	1	-1
M4	-1	1	1
M5	1	-1	-1
M6	1	-1	1
M7	1	1	-1
M8	1	1	1

Os teores de carga foram determinados com base no teor mínimo de resina, determinado como descrito em 5.2.1.1, tendo sido utilizados o teor mínimo de resina (TMR) e TMR + 5%.

O nível alto para o vácuo (+1) foi determinado em função de limitações tecnológicas do equipamento, sendo o mesmo descrito na

etapa 5.2.1.2 (100 mmHg). O nível baixo de vácuo (-1) trata-se de uma pressão correspondente ao dobro do nível alto (+1), sendo um dos valores adotados por Lee et al. (2008).

As placas de MCA produzidas nesta etapa foram avaliadas quanto aos índices físicos, propriedades mecânicas em compressão e flexão e comportamento térmico.

Além das respostas quantitativas uma avaliação da microestrutura do material foi promovida com o uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram observadas a seção transversal polida e a superfície de fratura.

Nesta etapa buscou-se avaliar a intensidade e a significância dos efeitos dos fatores nas variáveis respostas e na microestrutura, visando orientar quanto à combinação de fatores adequada para a produção de placas com maior resistência mecânica e melhor custo benefício.

Dos oito materiais produzidos nesta etapa (Tabela 5.4), dois foram submetidos a uma caracterização mais detalhada, onde foi avaliada a resistência aos ataques químicos e ao manchamento, a resistência ao desgaste abrasivo, a durabilidade em ciclos de molhagem e secagem e a resistência aos ciclos de gelo e degelo.

5.2.3. Método de produção das placas

As placas de mármore compacto alternativo (MCA), medindo aproximadamente 100 x 100 x 10 mm, foram produzidas utilizando equipamento desenvolvido especialmente para esta pesquisa.

O equipamento trata-se de um misturador planetário a vácuo, cuja tampa, é o próprio molde em que a massa será depositada (Figura 5.2), evitando assim o aprisionamento de bolhas de ar na etapa de transferência da massa, como observado por Ribeiro et. al. (2014 b).

As partículas foram secas em estufa a 100 °C por um período de 24 horas, resfriadas em dessecador a vácuo e posteriormente pesadas e depositadas no interior do misturador.

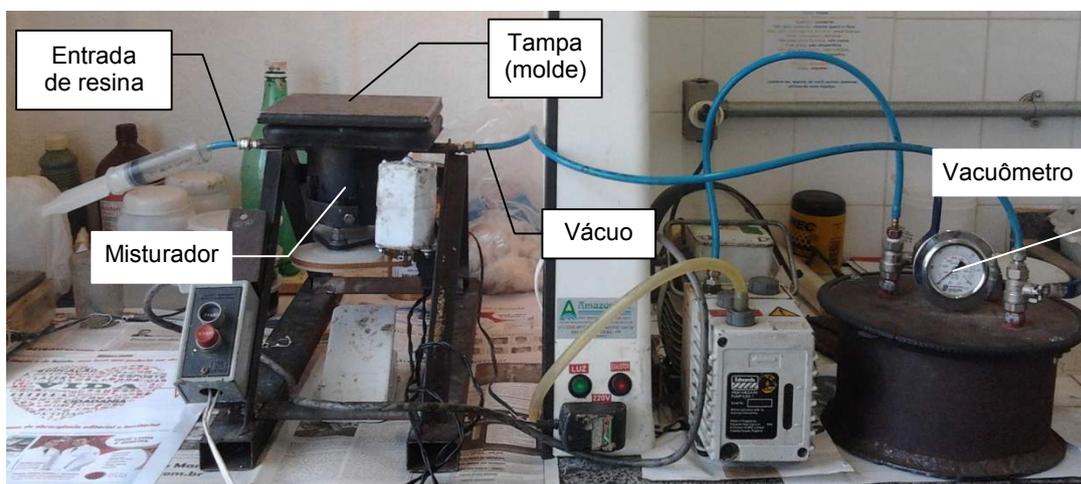


Figura 5.2. Misturador a vácuo utilizado na produção das placas

A tampa (molde) foi posicionada sobre o misturador que por sua vez foi conectado ao sistema de vácuo, reduzindo a pressão em seu interior.

Logo em seguida, procedeu-se a pesagem e a mistura da resina com o iniciador peróxido de metil etil cetona (MEKP). A resina já pesada e misturada ao MEKP foi sugada para o interior de uma seringa com volume de 50 ml, que foi então, acoplada ao misturador.

O misturador foi então acionado, enquanto isso, a baixa pressão no interior do mesmo promoveu a sucção da resina. Após a sucção total da resina para o interior do misturador, este continuou acionado pelo tempo de 1 minuto a fim de promover a mistura das partículas com a resina.

Terminado o tempo de mistura, o conjunto foi virado com a tampa para baixo e o sistema de mistura acionado por um breve período para que a massa fosse transferida para o molde por gravidade.

O sistema foi então posicionado sobre uma mesa vibratória por um tempo de 2 minutos a fim de promover o espalhamento da massa na cavidade do molde antes da abertura do sistema.

Passado o tempo de vibração o sistema de vácuo foi desconectado, o corpo do misturador retirado e uma tampa posicionada sobre o molde. A tampa do molde foi conectada ao sistema de vácuo, promovendo a evacuação da câmara de moldagem.

Após o espalhamento da massa, fechamento e evacuação do molde, este foi posicionado sobre a mesa de uma prensa hidráulica com capacidade para 15 T. A prensa utilizada é dotada de sistema micro-controlado de aquecimento, regulado em 90 °C. A massa foi comprimida e mantida na prensa aquecida por 20 minutos. O tempo e a temperatura seguem os valores descritos na patente de Cruz (2003).

Terminada a etapa de compressão, o molde foi resfriado em água corrente e a placa desmoldada. Uma cobertura interna de borracha de silicone resistente a altas temperaturas foi utilizada como desmoldante. A Figura 5.3 apresenta o molde logo após abertura para retirada da placa.



Figura 5.3. Molde a vácuo utilizado na produção das placas

As placas produzidas foram então submetidas a um desbaste, utilizando lixas de grão 80, para regularização da superfície. Após o lixamento, as placas foram cortadas, utilizando um disco diamantado, para preparação dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos.

5.2.4. Caracterização química e mineralógica

A composição química do mármore calcita (MC) foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX) em espectrômetro Panalytical, modelo Axios Max, e pastilha prensada, na qual os elementos são apresentados na forma de óxido.

A composição mineralógica qualitativa do MC foi obtida por meio de difração de raios-X (DRX) em amostras na forma de pó, utilizando difratômetro marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, operando com radiação Cobre Ka, e 2θ variando de 3 a 90°.

5.2.5. Determinação dos índices físicos

A densidade aparente, a porosidade aparente e a absorção de água, do poliéster ortoftálico (PO), do mármore calcítico (MC) e dos mármore compactos alternativos (MCA), foram determinadas pelo método descrito no anexo B da norma ABNT NBR 15.845(2010).

Para o ensaio foram utilizados 12 cubos com arestas de aproximadamente 30 mm, os mesmos utilizados na etapa de avaliação da resistência à compressão.

Os resultados foram apresentados na forma de média \pm erro padrão.

5.2.6. Determinação das propriedades mecânicas

Foram determinados para o poliéster ortoftálico (PO), mármore calcítico (MC) e para os mármore compactos alternativos (MCA), as tensões de ruptura e os módulos elásticos sob cargas de compressão e flexão

Os ensaios foram realizados em máquina de ensaios universal da marca EMIC e modelo DL10000.

Foram seguidas orientações das normas EN 14617-15 (2006), EN 14617-2 (2008) e dos anexos E e F da norma NBR 15.845 (2010).

Para o ensaio de compressão foram utilizados 12 cubos, de cada material, com arestas de aproximadamente 30 mm e taxa de carregamento de aproximadamente 0,7 MPa/s, até ruptura do corpo de prova.

Para os ensaios de flexão foram utilizados 12 corpos de prova. Os corpos de prova mediam aproximadamente 100 x 25 x 10 mm e a taxa de carregamento foi de aproximadamente 0,25 MPa/s.

Os resultados foram apresentados na forma de média \pm erro padrão.

5.2.7. Determinação do comportamento dinâmico-mecânico

Foram determinados para o poliéster ortoftálico (PO), o mármore calcita (MC) e para os mármore compactos alternativos (MCA), os módulos de armazenamento e tangente delta, em uma ampla faixa de temperaturas através de ensaios dinâmico mecânicos (DMA).

Os ensaios foram realizados em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q800, com frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C/min, garra dual cantilever, na faixa de temperatura de 0 a 170 °C. Os corpos de prova mediam aproximadamente 35 x 12 x 6 mm.

Foram analisados os módulos de armazenamento e os picos de tangente delta, como indicadores do acoplamento entre as fases e da estabilidade mecânica frente a diferentes temperaturas.

5.2.8. Avaliação microestrutural das composições do planejamento fatorial

Observações dos materiais produzidos no planejamento fatorial (seção 5.2.2) foram feitas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O principal objetivo da análise microscópica em compostos poliméricos é a determinação da homogeneidade de dispersão de cargas na matriz e particularmente para estudo do modo ou causa da fratura. Dessa forma a microscopia eletrônica de varredura pode ser utilizada para investigar a zona de fratura e tentar correlacionar as feições topográficas da superfície da amostra à natureza ou causa da fratura (Chinaglia e Correa, 1997).

Para a observação do material, produzido a partir do planejamento fatorial, foram utilizadas seções transversais polidas, retiradas de corpos de prova utilizados nos ensaios de flexão. Nestas observações foi utilizado microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6460LV, cedido pelo PEM/COPPE, operado em 20 KV, em condição de baixo vácuo e observações feitas a partir de elétrons retroespalhados.

De acordo com Dedavid, Gomes e Machado (2007) a imagem gerada por elétrons retroespalhados fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

Segundo Chinaglia e Corrêa (1997) uma informação bastante importante e que nem sempre é evidenciada através de imagens topográficas, é o posicionamento e a distribuição de elementos minerais adicionados em determinados polímeros como carga. Como a carga mineral tem um peso atômico médio superior ao da matriz polimérica, o uso de imagens formadas por elétrons retroespalhados, revela pontos claros em uma matriz escura, evidenciando a presença de aglomerados com dimensões indesejadas ou distribuições heterogêneas.

5.2.9. Determinação do comportamento térmico e do teor de resíduo nos mármores compactos alternativos

Uma avaliação por análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para as matérias primas (PO e MC) e para dois mármores compactos

alternativos (MCA) selecionadas do planejamento fatorial. O objetivo desta análise consiste em caracterizar o comportamento térmico das matérias primas e dos MCA, além de determinar os teores reais de resíduo presentes nas placas formuladas, visando avaliar se o processo utilizado foi capaz de produzir materiais com a composição planejada. Foi utilizado equipamento da TA Instruments, modelo SDT 2960, com painelas de platina, ajustado para atmosfera de nitrogênio (100 ml/min), taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperaturas de 25 até 950 °C.

5.2.10. Determinação da resistência a ataques químicos

Para determinação da resistência à ataques químicos do mármore calcita (MC), e do mármore compacto alternativo (MCA), foi utilizada uma adaptação do anexo H da norma brasileira NBR 13.818 (1997). Peças de MC e de duas composições de MCA selecionadas no planejamento fatorial, medindo aproximadamente 70 x 25 mm, foram imersas nos reagentes de ataque químico e mantidas pelo período recomendado na norma (Tabela 5.5). Para MC foi utilizado um corpo de prova para cada reagente e para os MCA foram utilizados cinco corpos de prova para cada reagente.

Após o ataque, os corpos de prova foram lavados em água corrente e imersos em água quente por 30 minutos. Foram avaliadas a perda de massa e alterações superficiais (MEV).

Tabela 5.5. Reagentes utilizados no ensaio de resistência ao ataque químico

Reagente	Concentração	Tempo (h)
Cloreto de amônia	100 g/l	24
Hipoclorito de sódio	20 mg/l	24
Ácido cítrico	100 g/l	24
Hidróxido de potássio	30 g/l	96
Ácido clorídrico	3% em volume	96

Para a observação do efeito do ataque químico nas superfícies de MC e MCA foi utilizado microscópio da marca ZEISS, modelo EVO 10, cedido pelo IFES Campus Vitória, operado em 20 Kv, em condições de alto vácuo, amostras recobertas com ouro e observações feitas a partir de elétrons secundários.

5.2.11. Determinação da resistência ao manchamento

Uma adaptação do anexo G da norma brasileira NBR 13.818(1997) foi utilizada na determinação da resistência ao manchamento do mármore calcita (MC) e do mármore compacto alternativo (MCA). Além dos agentes de manchamento relacionados na norma, ou seja, os agentes de ação penetrante (verde e vermelho), o agente oxidante (iodo) e o agente formador de película (azeite), foram utilizados: vinho, catchup, mostarda e café, produtos comuns de uso doméstico.

Peças polidas medindo aproximadamente 40 x 20 mm tiveram metade de sua face polida coberta com os agentes manchantes por um período de 24 h. As peças foram submetidas aos procedimentos de limpeza descritos na norma, até que as manchas fossem removidas. A classificação quanto à resistência ao manchamento é relacionada à facilidade de remoção da mancha.

Dentre os produtos utilizados na remoção dos agentes de manchamento estão o detergente neutro da marca Ipê, que corresponde ao produto de limpeza fraco não abrasivo e a pasta cristal da marca UFE, que corresponde ao produto de limpeza forte com poder abrasivo.

5.2.12. Determinação da resistência ao desgaste abrasivo

O ensaio de desgaste abrasivo AMSLER, utilizado na análise de desgaste abrasivo para rochas ornamentais, foi utilizado na avaliação do mármore calcita (MC) e dos mármore compactos alternativos (MCA). Neste

ensaio dois corpos de prova, medindo 70 x 70 mm, são dispostos nas duas sapatas da máquina com a face de utilização voltada para baixo. O equipamento, quando em funcionamento, faz girar uma pista circular, feita em aço, sob os corpos de prova. Sobre esta pista é lançada areia normalizada de grão 80.

Os corpos de prova têm suas espessuras medidas antes do ensaio, após 500 metros, e após 1000 metros de pista percorrida. Na parada para medição em 500 metros os corpos de prova são trocados de sapata. O resultado é expresso pela redução média da espessura dos corpos de prova.

5.2.13. Determinação da durabilidade em ciclos de molhagem e secagem

Outro procedimento adotado na caracterização do mármore calcita (MC) e dos mármore compactos alternativos (MCA) refere-se ao procedimento de avaliação de durabilidade por molhagem e secagem, adaptado da norma brasileira NBR 13.554 (1996), utilizada na avaliação de peças de solo-cimento.

Neste ensaio cinco corpos de prova medindo aproximadamente 100 x 25 x 10 mm foram submetidos a dez ciclos de molhagem e secagem conforme orientações da norma utilizada. Em cada ciclo, após a secagem, os corpos de prova foram submetidos à escovação. Com o auxílio de uma escova de aço, as peças receberam 4 escovações em cada uma de suas faces. Foi avaliada a perda de massa média apresentada pelos corpos de prova avaliados.

Apesar deste ensaio não estar entre os listados para a avaliação de rochas, este simula o efeito de ciclos de molhamento e secagem na coesão do material compósito, além disso, este procedimento simula condições semelhantes às sofridas por rochas aplicadas em pias e tanques.

5.2.14. Resistência a ciclos de congelamento e degelo

Uma característica importante, quando as rochas se destinam a exportação para países de clima frio, é sua queda de resistência relacionada a ciclos de congelamento e degelo, dessa forma, decidiu-se pela realização deste ensaio para os mármore compactos alternativos (MCA)

O congelamento da água retida nos poros, vazios e fissuras das rochas desencadeia tensões que produzem o seu enfraquecimento progressivo, resultando em diminuição da sua resistência, ou até mesmo numa completa degradação dos seus constituintes minerais (Ribeiro et. al., 2008).

Para avaliação do efeito dos ciclos de congelamento e degelo nas rochas artificiais foram seguidas orientações do anexo D da norma brasileira NBR 15.845 (2010). Foi avaliada a alteração na resistência a compressão uniaxial.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização das matérias primas

6.1.1. Composição química e mineralógica do resíduo de mármore

A Figura 6.1 mostra o difratograma de raios-X e a Tabela 6.1 apresenta a composição química obtida por fluorescência de raios-X do mármore calcita (MC).

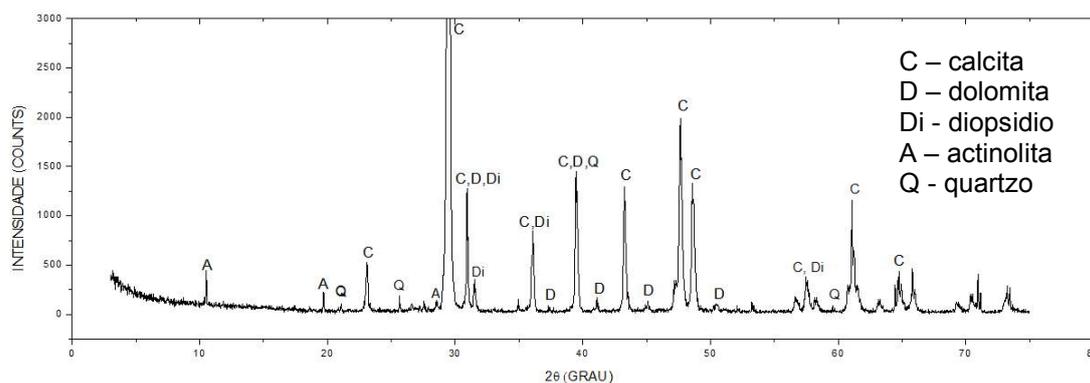


Figura 6.1. Difratograma de raios X do mármore calcita utilizado

Com relação às fases cristalinas, o MC é constituído predominantemente de calcita (CaCO_3).

A composição química, apresentada na Tabela 6.1, aliada ao difratograma (Figura 6.1), indica que outras fases cristalinas podem estar

presentes em menor quantidade. Minerais como dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$), quartzo (SiO_2), actinolita ($((\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe})_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$) e Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), constituídos por elementos encontrados em pequenas quantidades pela análise química, apresentaram picos de difração de baixa intensidade.

Tabela 6.1. Composição química do mármore calcita utilizado

Composto	Concentração (%)
CaO	54,22
MgO	2,33
SiO ₂	2,48
Al ₂ O ₃	0,13
Fe ₂ O ₃	0,02
Na ₂ O	0,06
K ₂ O	0,04
TiO ₂	0,01
MnO	0,01
P ₂ O ₅	0,04
P.F.	40,64

De acordo com as definições dadas pelas normas ASTM C51 (2002), ASTM C119 (2004) e ASTM C503 (2003), assim como definições da norma EN 12670 (citada por Karaca et al, 2015), o mármore estudado enquadra-se como um mármore calcítico, em função de seu baixo teor de magnésio.

Os mármore calcíticos, apesar de apresentarem uma menor resistência mecânica que os dolomíticos, estão associados também a menores índices de absorção de água, uma vez que a substituição do cálcio pelo magnésio, na reação conhecida como dolomitização, promove uma redução no volume dos grãos acompanhada de incrementos de porosidade (Karaca et al, 2015).

6.1.2. Índices físicos

Os índices físicos para o mármore calcita (MC) e para o poliéster insaturado (PO) são apresentados na Tabela 6.2

Tabela 6.2. Índices físicos para o mármore calcita e para o poliéster insaturado ortoftálico (média \pm erro padrão)

Propriedade	Mármore Calcita (MC)	Poliéster Ortoftálico (PO)
Densidade (g/cm³)	2,79 \pm 0,02	1,23 \pm 0,00
Porosidade aparente (%)	0,32 \pm 0,01	0,08 \pm 0,00
Absorção de água (%)	0,11 \pm 0,01	0,07 \pm 0,00

A norma ASTM C 503 (2003) relata que os mármore calcíticos devem apresentar uma densidade mínima de 2,59 g/cm³ e absorção de água de no máximo 0,2 % m/m, estando assim, MC dentro da faixa de densidade e absorção de água esperados.

Karaca et. al (2015) reportam valores entre 0,10 e 0,45 % m/m para a porosidade aparente de mármore com teores variados de MgO. Os autores observaram que teores maiores de magnésio estavam relacionados a maiores porosidades, o que segundo eles é justificado pela reação de dolomitização. No trabalho de Karaca e colaboradores, um mármore com 0,93 % de MgO apresentou uma porosidade de 0,12 % e um mármore com 5,70 % de MgO apresentou uma porosidade de 0,46 %, estando MC no intervalo de composição e porosidade apresentado.

6.1.3. Propriedades mecânicas

Para as propriedades mecânicas do Mármore Calcita (MC) e do Poliéster Insaturado Ortoftálico (PO), sob esforços de compressão e de flexão, foram encontrados os valores apresentados na Tabela 6.3.

Segundo a norma ASTM C503 (2003) uma tensão de ruptura em compressão maior que 52 MPa e uma tensão de ruptura em flexão maior que 7 MPa são esperadas para o mármore calcítico. Em compressão, o mármore

utilizado apresentou um valor cerca de 18 % menor que o prescrito pela norma, entretanto, Karaca et. al (2015), apresentam valores entre 23 e 118 MPa para a tensão de ruptura em compressão de 15 diferentes tipos de mármore. De acordo com os dados apresentados por Karaca e colaboradores, mármore com composições similares entre si apresentam menores valores de resistência quando apresentam grãos de maiores dimensões.

Tabela 6.3. Propriedades mecânicas para o mármore calcita e para o poliéster insaturado (média \pm erro padrão)

Propriedade	Mármore Calcita (MC)	Poliéster Insaturado (PO)
Ruptura em compressão (MPa)	44,27 \pm 2,07	150,00 \pm 1,94
Módulo em compressão (GPa)	3,94 \pm 0,23	2,48 \pm 0,04
Ruptura em flexão (MPa)	7,04 \pm 0,40	100,39 \pm 2,54
Módulo em Flexão (GPa)	4,87 \pm 0,21	1,94 \pm 0,03

Já para a ruptura em flexão, o valor encontrado foi igual ao valor mínimo relatado pela norma ASTM C 503 (2003).

As propriedades do PO apresentaram uma menor dispersão quando comparadas às de MC (Tabela 6.3), o que era esperado, em função de sua estrutura molecular, não dependente de grãos e suas orientações.

Em trabalho anterior (Ribeiro 2011) foram apresentados valores de 33,4 MPa para a tensão de ruptura em compressão e 4,3 MPa para a tensão de ruptura em flexão de um poliéster insaturado ortoftálico. Um valor 4,5 vezes menor foi apresentado para a tensão de ruptura em compressão e 23 vezes menor para a tensão de ruptura em flexão. Em outro trabalho anterior (Ribeiro 2014, a) foi apresentado que o uso de um solvente não reativo com o poliéster foi responsável pelos baixos valores de propriedades mecânicas apresentados pelo polímero. Ao sair do material por evaporação, o solvente deixou uma grande quantidade de vazios, responsáveis pela concentração de tensões e conseqüente redução na resistência esperada para o material.

Santos (2007) encontrou um valor médio de 90,8 MPa para a tensão de ruptura em flexão de um poliéster insaturado ortoftálico e de 2,5 GPa para o módulo em flexão, já Sanchez (1996) apresentou valores entre 88 e 113 MPa para a tensão de ruptura em flexão de poliésteres insaturados ortoftálicos com diferentes composições químicas, assim como módulos em flexão de aproximadamente 2,1 GPa para os poliésteres avaliados. Os valores apresentados na Tabela 6.13 mostram que o PO utilizado apresenta valores de resistência mecânica equivalentes aos apresentados pelos autores, indicando que o poliéster insaturado ortoftálico (PO) utilizado nesta pesquisa apresenta propriedades mecânicas dentro da faixa esperada para poliésteres insaturados ortoftálicos.

6.2. Determinação da composição granulométrica de maior empacotamento e do teor mínimo de resina para a produção das placas de compósito

Os resultados para a densidade aparente seca, obtida das misturas de partículas de mármore, conforme composições granulométricas apresentadas na Tabela 5.2 (página 35), são apresentados na Tabela 6.4. As colunas G, M e F indicam a proporção de partículas grossas, médias e finas respectivamente (Tabela 5.1, página 34) presentes em cada composição, além disso, R1, R2 e R3 se referem às três repetições realizadas.

Já a Tabela 6.5 apresenta o resultado da análise de variância (ANAVA), e a Figura 6.2 as superfícies de resposta simplex para o empacotamento das partículas de mármore. A relação matemática entre as variáveis x_1 (grosso), x_2 (médio), x_3 (fino) e a densidade aparente seca para os modelos ((a) linear, (b) quadrático e (c) cúbico completo) é apresentada na Tabela 6.6.

A partir da Tabela 6.5 observa-se que o modelo linear (a) não apresentou ajuste ao nível de 5%. A superfície correspondente ao modelo linear (Figura 6.2 (a)), baseada na equação linear apresentada na Tabela 6.6, indica uma área de maior empacotamento para composições com partículas

médias, o que não é realístico de um ponto de vista prático, uma vez que o empacotamento máximo em sistemas ternários ocorre usualmente em misturas com diferentes tamanhos de partículas, já que as partículas menores preenchem os espaços entre as partículas de maiores dimensões (Liu e Ha, 2002).

Tabela 6.4. Densidade aparente seca das misturas testadas

	Composição			Densidade Aparente Seca (g/cm ³)			
	G	M	F	R1	R2	R3	Média
1	1	0	0	1,51	1,50	1,50	1,50
2	0	1	0	1,69	1,68	1,71	1,70
3	0	0	1	1,44	1,46	1,47	1,46
4	1/2	1/2	0	1,87	1,79	1,80	1,82
5	1/2	0	1/2	1,85	1,89	1,91	1,88
6	0	1/2	1/2	1,82	1,78	1,81	1,80
7	1/3	1/3	1/3	2,02	1,99	1,98	2,00
8	1/3	2/3	0	1,81	1,79	1,79	1,80
9	1/3	0	2/3	1,74	1,74	1,70	1,73
10	2/3	1/3	0	1,78	1,76	1,72	1,75
11	2/3	0	1/3	1,93	1,99	1,98	1,97
12	0	1/3	2/3	1,70	1,69	1,70	1,70
13	0	2/3	1/3	1,85	1,86	1,85	1,85

Tabela 6.5. Análise de variância (ANOVA) para os modelos considerados: (a) linear, (b) quadrático e (c) cúbico completo

Modelo	Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	Probabilidade (F > F _{cal})	Ajuste do modelo (R ² = SS _R /SS _t)
Linear (a)	Modelo	2	0,0576	0,0288	0,3133	0,0107
	Falta de ajuste	10	0,8264	0,0826	0,0000	
	Total ajustado	37	0,8977	0,0243		
Quadrático (b)	Modelo	5	0,7967	0,2874	0,0000	0,8699
	Falta de ajuste	7	0,0872	0,0476	0,0000	
	Total ajustado	37	0,8977	0,0283		
Cúbico completo (c)	Modelo	9	0,8829	0,0981	0,0000	0,9780
	Falta de ajuste	3	0,0011	0,0004	0,5656	
	Total ajustado	58	0,8977	0,0243		

Para o modelo quadrático, um ajuste satisfatório foi observado na ANAVA (Tabela 6.5), neste caso, o modelo apresentou uma boa significância estatística. No modelo quadrático, a relação matemática (Tabela 6.6) apresenta um maior número de parâmetros, quando comparada à equação do modelo linear, o que proporciona uma melhor interpretação do comportamento complexo da mistura. A superfície de resposta para este modelo (Figura 6.2 (b)), apresenta que as maiores densidades aparentes ocorrem para uma mistura entre os três tamanhos de partícula, sendo mais realístico do ponto de vista do empacotamento de partículas, em que as partículas menores preenchem os vazios entre as maiores.

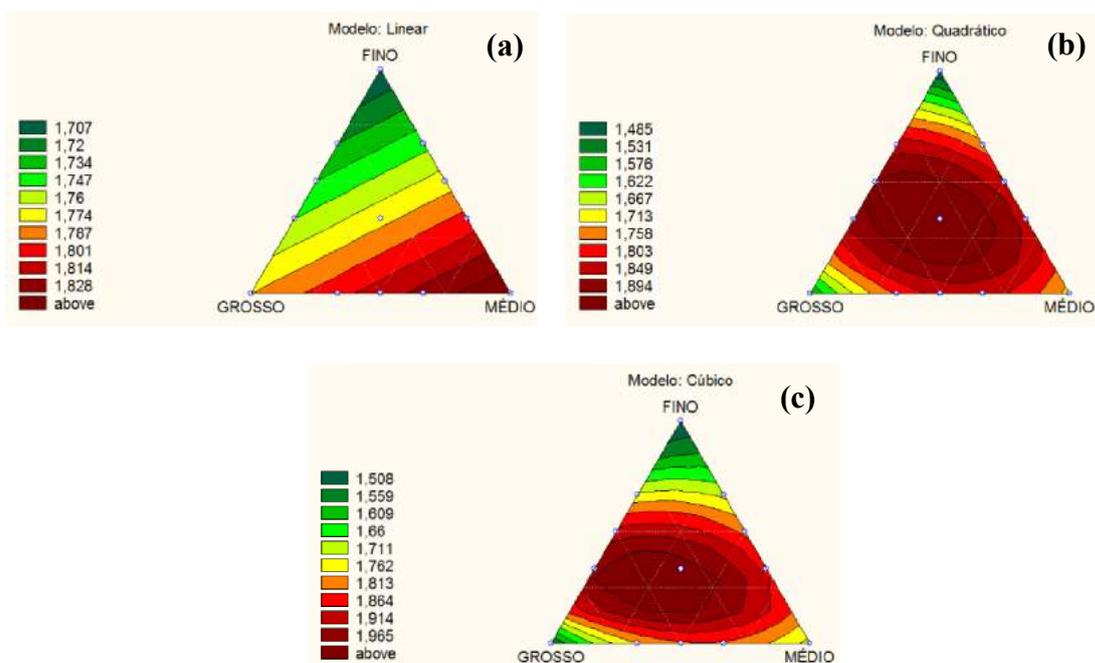


Figura 6.2. Superfícies de resposta simplex para a densidade aparente seca (g/cm^3) das partículas de mármore para os diferentes modelos avaliados: (a) linear, (b) quadrático e (c) cúbico

Já o modelo cúbico apresentou um maior ajuste quando comparado aos outros. A superfície de resposta para o modelo cúbico (Figura 6.2 (c)), apresenta maiores valores de densidade aparente seca, e uma região de maior compactação mais próxima ao vértice x1 (grosso), quando comparada à do modelo quadrático.

Tabela 6.6. Relação matemática entre as variáveis x_1 (grosso), x_2 (médio), x_3 (fino), e a densidade aparente seca para os modelos estudados

Modelo	Relação Matemática
Linear	$\hat{y} = 1,77 x_1 + 1,84 x_2 + 1,69 x_3$
Quadrático	$\hat{y} = 1,53 x_1 + 1,69 x_2 + 1,41 x_3 + 0,81 x_1x_2 + 1,73 x_1x_3 + 1,05 x_2x_3$
Cúbico	$\hat{y} = 1,50 x_1 + 1,69 x_2 + 1,46 x_3 + 0,83 x_1x_2 + 1,64 x_1x_3 + 0,90 x_2x_3 + 1,91 x_1x_2x_3 + 0,14 x_1x_2 (x_1-x_2) + 1,52 x_1x_3 (x_1-x_3) + 0,53 x_2x_3 (x_2-x_3)$
Cúbico modificado	$\hat{y} = 1,51 x_1 + 1,69 x_2 + 1,46 x_3 + 0,83 x_1x_2 + 1,63 x_1x_3 + 0,91 x_2x_3 + 1,91 x_1x_2x_3 + 1,51 x_1x_3 (x_1-x_3) + 0,54 x_2x_3 (x_2-x_3)$

Com um maior ajuste, o modelo cúbico mostrou-se mais adequado e uma análise de seus coeficientes foi realizada. A Figura 6.3 apresenta um gráfico de Pareto para os efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico.

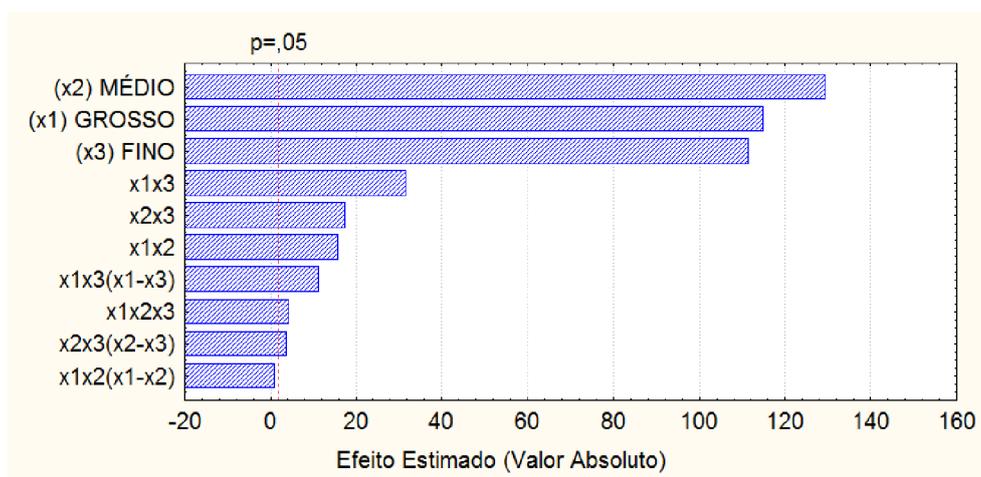


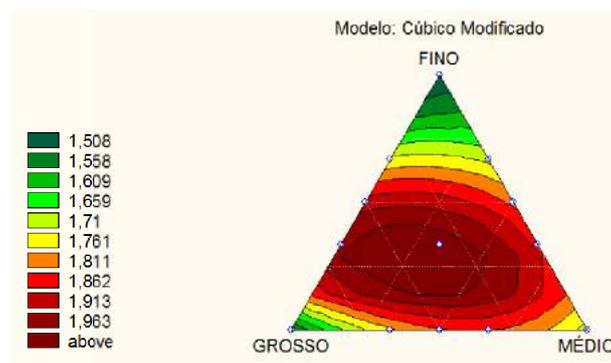
Figura 6.3. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico

Na Figura 6.3 vê-se que o coeficiente $x_1x_2(x_1-x_2)$ apresentou uma baixa significância estatística. O intervalo de confiança $[-0,14; 0,41]$, mostra que o coeficiente pode ser positivo, negativo, ou até mesmo zero. Assim, um modelo cúbico modificado, ignorando o termo $x_1x_2(x_1-x_2)$ foi avaliado. A Tabela 6.7 apresenta a ANAVA e a Figura 6.4 a superfície de resposta para o modelo cúbico modificado.

Tabela 6.7. Análise de variância (ANOVA) para o modelo cúbico modificado

Modelo	Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	Probabilidade ($F > F_{cal}$)	Ajuste do modelo ($R^2 = SS_R/SS_t$)
Cúbico Modificado	Modelo	8	0,8823	0,1103	0,0000	0,9780
	Falta de ajuste	4	0,0017	0,0004	0,5591	
	Total ajustado	37	0,8977	0,0243		

O modelo cúbico modificado apresentou um ajuste igual ao do modelo cúbico completo. No modelo cúbico modificado todos os coeficientes apresentaram significância estatística ao nível de 5%, como pode ser observado no gráfico de Pareto da Figura 6.5. A equação do modelo cúbico modificado é apresentada, juntamente com as demais, na Tabela 6.6.

**Figura 6.4.** Superfície de resposta simplex para a densidade aparente seca (g/cm^3) das partículas de mármore utilizando o modelo cúbico modificado**Figura 6.5.** Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados dos coeficientes do modelo cúbico modificado

Zou, Gan e Yu (2011) apresentam um diagrama ternário com a região de baixa porosidade, e conseqüentemente maior empacotamento, próxima às partículas grandes, como apresentado neste estudo. Apesar desta similaridade, o modelo apresentado por Zou, Gan e Yu (2011) apresenta uma região de alto empacotamento mais restrita, o que pode limitar a variedade de composições que podem ser utilizadas na obtenção de elevados empacotamentos.

Bahiense et al (2012) apresentaram estudo em que avaliam o empacotamento de agregados do concreto e resíduo de corte de rocha. Neste caso, os autores apontam que o modelo cúbico completo apresenta uma grande significância quando comparado com os modelos linear e quadrático. Agregados rochosos foram utilizados e novamente a região de alto empacotamento ocorreu próximo às partículas com maiores dimensões. Diferentemente do estudo de Zou, Gan e Yu (2011), a região de maior empacotamento apresentava uma maior tolerância a presença de partículas médias, permitindo uma maior flexibilidade na formulação de composições.

Levando em conta estes resultados e considerando o modelo cúbico modificado como o que fornece melhor interpretação para o planejamento experimental, observa-se na Figura 6.4 uma região com densidade maior que $1,96 \text{ g/cm}^3$.

A Figura 6.6 apresenta a superfície de resposta em três dimensões para o modelo cúbico modificado, na qual podemos observar um bom ajuste dos pontos observados no ensaio.

A composição escolhida (CA) e outras duas que derivam desta (CB e CC), podem ser observadas na Tabela 6.8 e na Figura 6.7. Estas três composições foram utilizadas na produção de placas, que tiveram o objetivo de orientar na escolha da composição que seria posteriormente utilizada no estudo dos efeitos dos fatores de produção através do planejamento fatorial.

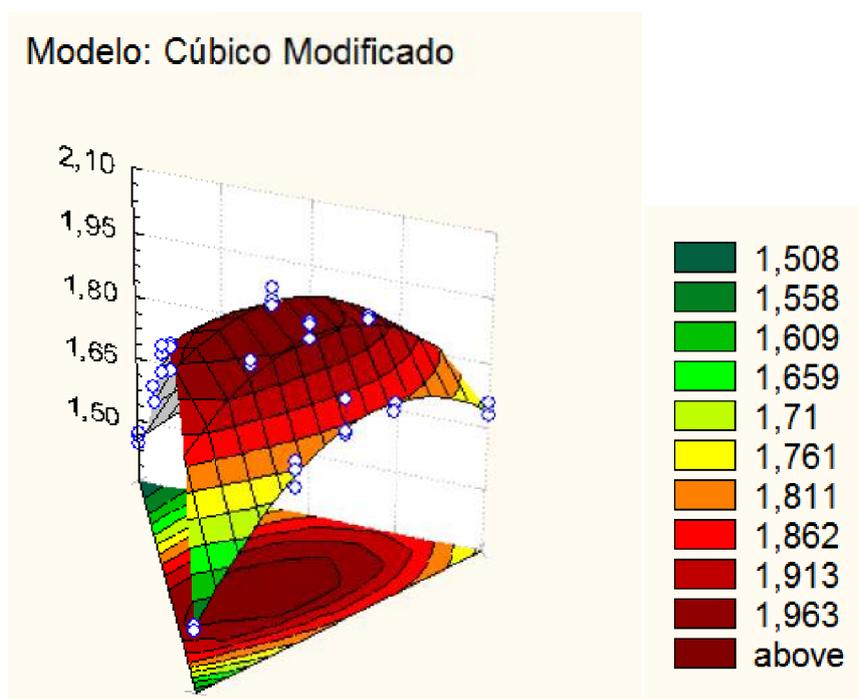


Figura 6.6. Superfície de resposta simplex em 3D para a densidade aparente seca (g/cm^3) das partículas de mármore utilizando o modelo cúbico modificado

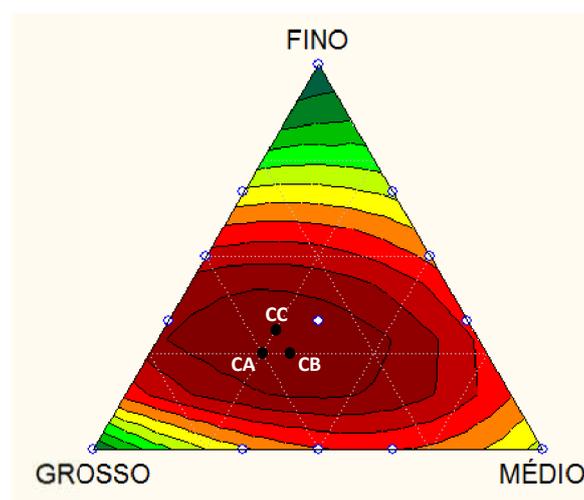


Figura 6.7. Composições avaliadas para escolha da composição granulométrica

Na determinação do teor mínimo de resina (TMR) o volume vazio (VV) encontrado utilizando a Equação 5.1 foi de aproximadamente 28 %. Foi utilizado no cálculo o valor de $2,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ para a densidade aparente seca das partículas, encontrada com o uso da equação do modelo cúbico modificado (Tabela 6.6) e das composições da Tabela 6.8. Além disso, foram consideradas

as densidades de 2,79 g/cm³ para o mármore Calcita e de 1,23 g/cm³ para o poliéster insaturado (Tabela 6.2).

Tabela 6.8. Composições avaliadas para a escolha da composição granulométrica a ser utilizada no planejamento fatorial

Composição	Grosso (% peso)	Médio (% peso)	Fino (% peso)
CA	50	25	25
CB	45	30	25
CC	45	25	30

No cálculo do teor de resina em massa, por meio da Equação 5.2, foi encontrado um valor aproximado de 15% m/m para o poliéster insaturado. Foram considerados o volume de 28% para o poliéster, obtido da Equação 5.1, o volume de 72% para as partículas de mármore calcita, e as densidades constantes na Tabela 6.2.

Este teor mínimo de 15% m/m foi o teor de resina utilizado na produção das placas destinadas à escolha da composição granulométrica para posterior uso no planejamento fatorial.

6.2.1. Avaliação mecânica das composições CA, CB e CC avaliadas na determinação da composição granulométrica de maior empacotamento

Os valores médios \pm erro padrão para as tensões de ruptura e módulos em compressão estão apresentados na Figura 6.8, e para as tensões de ruptura e módulos em flexão são apresentados na Figura 6.9. Os valores encontrados para as matérias primas foram incluídos nas Figuras 6.8 e 6.9, buscando promover uma melhor visualização e comparação. Além da apresentação gráfica, os dados estão sumarizados na Tabela 6.9.

Para a tensão de ruptura em compressão, observa-se na Figura 6.8 que as composições de mármore compactos alternativos (MCA) apresentaram valores cerca de 2 vezes maiores que os observados para o mármore

calcita (MC), já quanto ao módulo em compressão, as composições MCA apresentaram valores cerca de 10 % inferiores aos encontrados para MC.

Tabela 6.9. Média \pm erro padrão para as tensões de ruptura e para os módulos em compressão e em flexão dos materiais produzidos com as composições CA, CB e CC

Composição	Tensão de Ruptura em Compressão (MPa)	Módulo em Compressão (GPa)	Tensão de Ruptura em Flexão (MPa)	Módulo em Flexão (GPa)
CA	79,2 \pm 2,3	3,3 \pm 0,1	18,3 \pm 0,8	10,3 \pm 0,7
CB	77,9 \pm 2,8	3,5 \pm 0,1	21,5 \pm 0,9	13,2 \pm 0,7
CC	84,9 \pm 2,0	3,5 \pm 0,1	20,4 \pm 1,0	12,0 \pm 0,9

Os valores mais elevados para a tensão de ruptura em compressão e a menor dispersão apresentada tanto para a tensão de ruptura, quanto para os módulos apresentados pelos MCA, quando comparados ao MC, são justificados por sua estrutura mais regular, com grãos menores e menos sujeitos à presença de defeitos naturais que atuem na propagação de trincas e culminem com a falha do material.

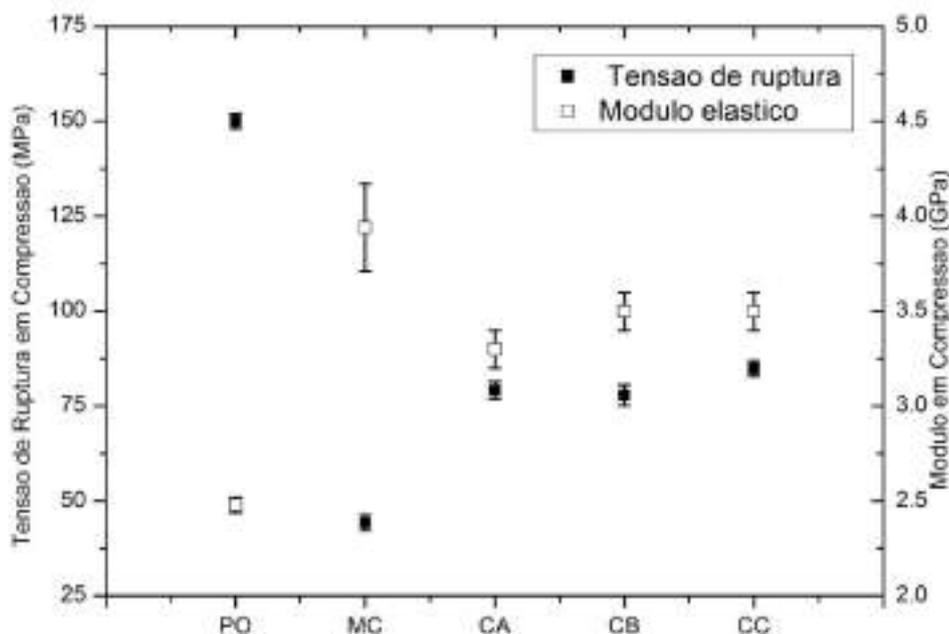


Figura 6.8. Média \pm erro padrão para as tensões de ruptura e para os módulos elásticos em compressão das composições CA, CB e CC

Para a tensão de ruptura em flexão observa-se a partir da Tabela 6.9 e da Figura 6.9 que o mármore compacto alternativo (MCA) apresentou uma tensão de ruptura cerca de três vezes maior que a do mármore calcita (MC), enquanto no caso do módulo em flexão, as rochas artificiais apresentaram um valor consideravelmente superior ao de suas matérias primas. O conceito básico diz que o comportamento do compósito deve estar em algum lugar entre o comportamento de suas fases constituintes, como previsto pela regra das misturas, e também como observado para o comportamento em compressão dos MCA, entretanto uma interação benéfica entre as fases deu origem a materiais com módulos maiores que os esperados. A alta resistência do poliéster deu origem a contornos de grão com uma resistência consideravelmente superior à encontrada no mármore natural, enquanto que, as partículas de mármore, aumentaram significativamente a rigidez do poliéster insaturado.

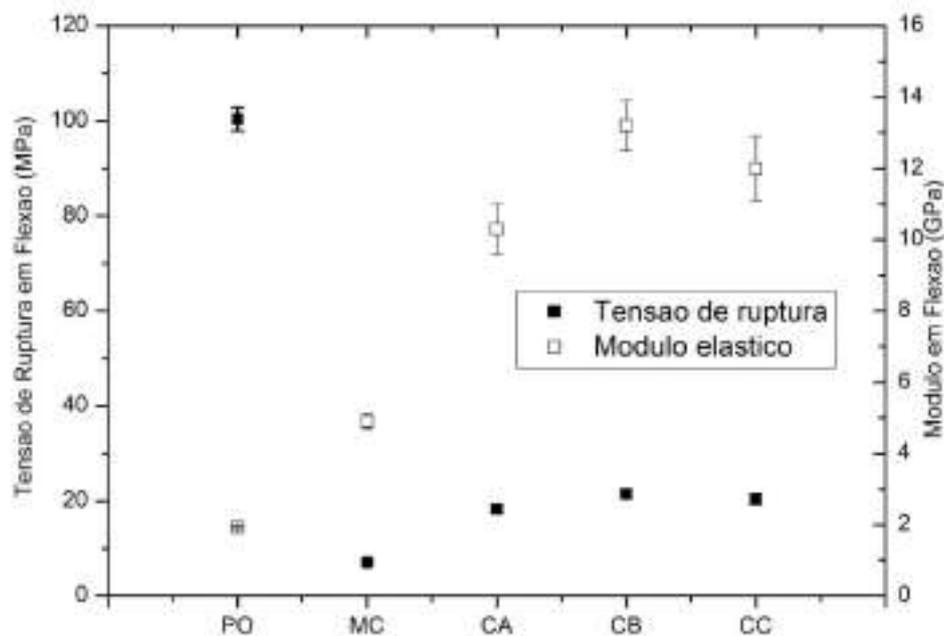


Figura 6.9. Média \pm erro padrão para as tensões de ruptura e para os módulos elásticos em flexão das composições CA, CB e CC

Com base nos resultados observados para as propriedades em compressão e flexão dos mármore compactos alternativos (MCA), observa-se que o material produzido apresentou valores de resistência maiores que os observados para o mármore calcita (MC), além de uma maior rigidez em flexão. Isso indica que quando a resistência mecânica é tomada como parâmetro, as composições de MCA são superiores às de MC, podendo MCA atuar como substituto do MC.

Foi promovida uma avaliação das médias obtidas para os módulos e para as tensões de ruptura, utilizando análise de variâncias (ANAVA) (Tabela 6.10) e teste de Tukey (Tabela 6.11).

Tabela 6.10. Análise de variância (ANAVA) para propriedades mecânicas das rochas artificiais produzidas com as composições granulométricas CA, CB e CC

Propriedade	Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F_{cal}	Probabilidade ($F > F_{cal}$)
Módulo em Compressão	Composição	2	0,39	0,20	0,95	0,397
	Erro	33	6,77	0,21		
	Total	35	7,15			
Tensão de Ruptura em Compressão	Composição	2	331,30	165,60	2,44	0,103
	Erro	33	2239,60	67,90		
	Total	35	2570,90			
Módulo em Flexão	Composição	2	48,08	24,04	3,48	0,043
	Erro	32	220,92	6,90		
	Total	34	269,00			
Tensão de Ruptura em Flexão	Composição	2	64,86	32,43	3,33	0,048
	Erro	33	321,13	9,73		
	Total	35	385,99			

Os dados constantes nas Tabelas 6.10 e 6.11 indicam que as médias encontradas para as propriedades dos mármore compactos alternativos (MCA) em compressão não apresentam diferenças significativas, entretanto, quando são avaliados os resultados obtidos para o caso da flexão, se observa que a composição CB, apresentou valores ligeiramente superiores, tanto para o módulo quanto para a tensão de ruptura. Dessa forma, a composição designada CB, composta por 45 %m/m de partículas entre 0,71 e 2,00 mm (grosso), 30 %m/m de partículas entre 0,063 e 0,710 (médio) e 25 %m/m de

partículas menores que 0,063 mm (fino), foi a composição granulométrica escolhida para o prosseguimento do estudo e desenvolvimento do planejamento fatorial.

Tabela 6.11. Teste de Tukey para as propriedades mecânicas das rochas artificiais produzidas com as composições granulométricas CA, CB e CC

Propriedade	Composição	Número de elementos (N)	Média	Grupo
Módulo em Compressão	CC	12	3,49	A
	CB	12	3,48	A
	CA	12	3,26	A
Tensão de Ruptura em Compressão	CC	12	84,86	A
	CA	12	79,15	A
	CB	12	77,88	A
Módulo em Flexão	CB	12	13,17	A
	CC	12	12,00	AB
	CA	11	10,29	B
Tensão de Ruptura em Flexão	CB	12	21,47	A
	CC	12	20,44	AB
	CA	12	18,25	B

Lee et al. (2008), apontam valores de 119,2 MPa para a tensão de ruptura em compressão e de 46,3 MPa para a tensão de ruptura em flexão de uma rocha artificial produzida com 9,8 MPa de pressão de compactação, similar a utilizada nesta etapa. Partículas de granito foram utilizadas como agregado e pó de vidro como enchimento. Para a produção das placas foram utilizados 8 %m/m de um poliéster insaturado não especificado e o processo de vibro compressão a vácuo. No estudo de Lee e colaboradores, foram utilizadas partículas de granito, pois segundo os autores, estas são menos porosas que as de mármore utilizadas nesta pesquisa. A menor resistência apresentada pelos mármore compactos alternativos (MCA) deste estudo, comparada à rocha artificial apresentada por Lee e colaboradores está associada com a maior porosidade e menor resistência mecânica das partículas de mármore quando comparada com o granito.

Borsellino, Calabrese e Di Bella (2009) apresentam um valor de 16,6 MPa para a tensão de ruptura em flexão e de 9,1 GPa para o módulo de

um mármore composto com 80% m/m de partículas de um mármore calcítico. O material apresentado pelos autores foi produzido sem a utilização de vácuo, apresentando grandes vazios. Com um maior teor de resina, maiores valores para a resistência à flexão eram esperados para o material de Borsellino e colaboradores, entretanto, a grande quantidade de vazios formados durante a moldagem realizada sem assistência de vácuo e compressão, foi causadora de menores valores para as propriedades em flexão.

Gorninski et al. (2007) reportam valores entre 72,5 e 86,2 MPa para a tensão de ruptura em compressão e entre 18,0 e 20,5 MPa para a tensão de ruptura em flexão de um concreto polimérico produzido com 13 %m/m de um poliéster insaturado ortoftálico. Os autores utilizaram areia de rio como agregado e cinza volante como enchimento, entretanto, o método de produção do material não foi relatado. Com o uso de agregados silicáticos maiores valores seriam esperados para as propriedades mecânicas do concreto polimérico de Gorninski e colaboradores, pois como citado por Lee e colaboradores as partículas silicáticas apresentam menor porosidade e maior dureza que as partículas carbonáticas, entretanto, valores similares foram encontrados.

Em trabalho anterior (Ribeiro et al. 2014, a) foram apresentados valores de 16,7 MPa para a tensão de ruptura em compressão e de 9,2 MPa para a tensão de ruptura em flexão. Partículas de mármore, um poliéster ortoftálico e o processo de moldagem por transferência de resina foram utilizados. Os baixos valores apresentados no estudo de Ribeiro e colaboradores foram conseqüência de uma matriz com alto índice de vazios causados pela adição de um solvente não reativo.

Em outro estudo anterior (Ribeiro et al. 2014, b) foram observados valores superiores para as propriedades mecânicas, quando comparadas com o apresentado em Ribeiro et al., (2014, a). Foram utilizadas partículas de mármore, um poliéster insaturado ortoftálico e o processo de vibro compressão a vácuo. Uma tensão de 81 MPa é apresentada para a resistência a compressão e de 15 MPa para a resistência a flexão em três pontos. Para a

ruptura em compressão, os valores podem ser considerados iguais aos encontrados neste estudo (Tabela 6.9), entretanto para o caso da flexão, os valores apresentados em Ribeiro et al (2014, b) foram cerca de 30 % inferiores aos apresentados pelos mármores compactos alternativos (MCA), o que está associado a uma maior porosidade encontrada pelos autores, quando comparada à encontrada nesse estudo. Além disso, um módulo superior ao das matérias primas foi observado nos testes em flexão, assim como observado nesse estudo para os MCA.

Fabricantes informam valores entre 97 e 150 MPa para a tensão de ruptura em compressão e entre 14 e 31 MPa para a tensão de ruptura em flexão (Tabela 4.1) de mármores compactos. Assim, os valores encontrados para a tensão de ruptura em compressão dos MCA se mostraram cerca de 20% menores que o menor valor relatado pela indústria para esta propriedade, enquanto que os valores encontrados para a tensão de ruptura em flexão dos MCA apresentaram-se na faixa relatada pela indústria, sendo cerca de 40% superiores ao menor valor reportado.

6.3. Planejamento fatorial 2³

Esta seção trata da avaliação da influência dos fatores pressão de compactação (P), teor de carga particulada (C) e nível de vácuo (V) nas propriedades dos mármores compactos alternativos (MCA) e está dividida em 5 partes que são:

- A avaliação da influência dos fatores nos índices físicos;
- A avaliação da influência dos fatores na microestrutura;
- A avaliação da influência dos fatores nas propriedades mecânicas;
- A avaliação da influência dos fatores nas propriedades dinâmico mecânicas;
- A avaliação da capacidade do processo de produzir materiais com os teores de PO planejados e do comportamento térmico dos MCA

6.3.1. Avaliação da influência dos fatores nos índices físicos

Os valores das médias \pm erro padrão para as respostas dos índices físicos, obtidos na avaliação das composições do planejamento fatorial, determinado na Tabela 5.4 (página 38), estão sumarizadas na Tabela 6.12. Além disso, os valores de densidade e porosidade são representados graficamente na Figura 6.10. Já os efeitos dos fatores nas respostas dos índices físicos são apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.12. Valores obtidos para os índices físicos das rochas artificiais produzidas com composições do planejamento fatorial (média \pm erro padrão)

Material	Densidade (g/cm ³)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
M1	2,26 \pm 0,00	0,53 \pm 0,04	0,24 \pm 0,02
M2	2,26 \pm 0,00	0,39 \pm 0,02	0,17 \pm 0,01
M3	2,35 \pm 0,00	1,10 \pm 0,11	0,47 \pm 0,05
M4	2,35 \pm 0,00	0,93 \pm 0,10	0,39 \pm 0,04
M5	2,27 \pm 0,00	0,50 \pm 0,06	0,22 \pm 0,03
M6	2,27 \pm 0,01	0,42 \pm 0,07	0,18 \pm 0,03
M7	2,37 \pm 0,00	1,29 \pm 0,13	0,54 \pm 0,05
M8	2,37 \pm 0,00	0,98 \pm 0,11	0,42 \pm 0,05

Através da observação dos dados apresentados na Tabela 6.12 e Figura 6.10, pode-se ver que o fator mais significativo para os índices físicos é a composição. De modo geral, as composições com teor mais elevado de partículas (85% m/m) apresentam maiores valores para os índices físicos.

Para a densidade observa-se na Tabela 6.12 e Figura 6.10, que os valores apresentam diferenças maiores quando comparadas diferentes composições, o que se explica pela grande diferença de densidade entre as duas fases. Os materiais com maior teor de particulado, 85% m/m, apresentam densidades, em média, 0,10 g/cm³ maiores, quando comparadas às densidades dos materiais com menor teor de partículas.

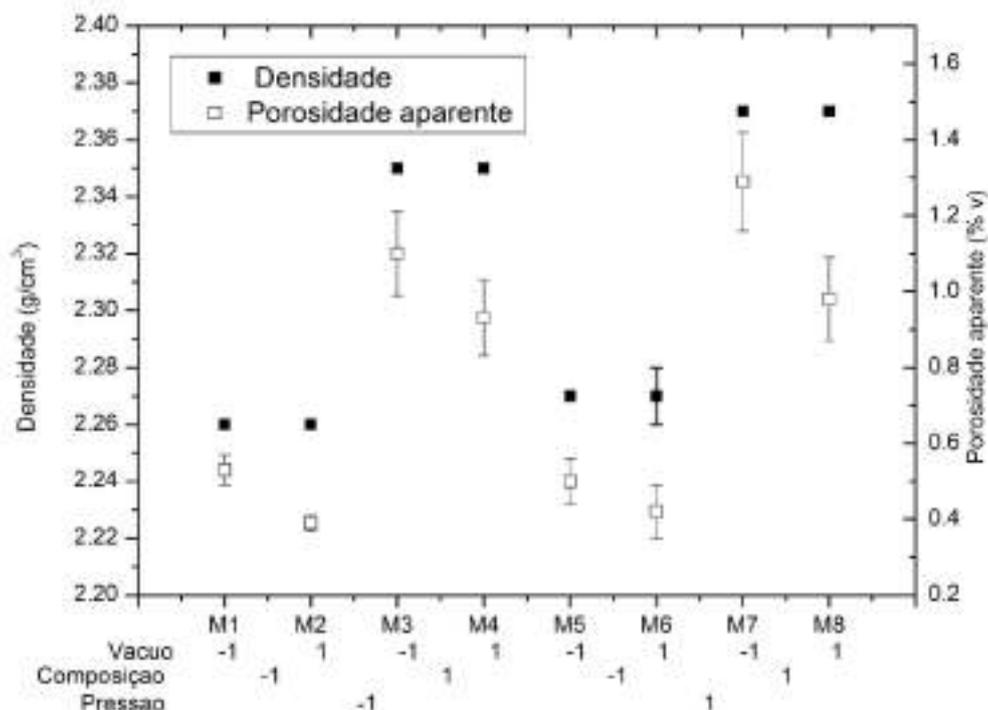


Figura 6.10. Média \pm erro padrão para as densidades e porosidades aparentes das rochas artificiais produzidas com o planejamento fatorial

A Tabela 6.13 indica que, além da composição, a pressão de compactação é um fator que também apresenta efeito com significância estatística no valor da densidade. Na Tabela 6.13 pode-se ver que, apesar de apresentar significância estatística, o efeito do aumento da pressão de compactação de 1 para 10 MPa exerce uma influência muito pequena no valor da densidade, aumentando seu valor em média $0,01 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 6.13. Média global e efeitos com significância estatística para os índices físicos

	Estimativa \pm erro padrão		
	Densidade	Porosidade aparente	Absorção de água
Média Global	$2,3125 \pm 0,0015$	$0,7665 \pm 0,0315$	$0,3285 \pm 0,0133$
Pressão	$0,0142 \pm 0,0030$	-	-
Composição	$0,0954 \pm 0,0030$	$0,6170 \pm 0,0630$	$0,2531 \pm 0,0266$
Vácuo	-	$-0,1766 \pm 0,0630$	$-0,0757 \pm 0,0266$

O fator vácuo, além das outras possíveis interações entre os fatores, não apresentam efeitos com significância estatística ao nível de 5% sobre o valor da densidade (Tabela 6.13).

Para a porosidade aparente e absorção de água, os efeitos são muito semelhantes entre si, o que é esperado uma vez que estas propriedades são relacionadas. Neste caso foi observada uma forte influência da composição e uma contribuição menos pronunciada do nível de vácuo (Figuras 6.10 e Tabela 6.13).

No caso da porosidade aparente, foi observado que as composições com 85% m/m de partículas deram origem a materiais com porosidades aparentes, em média, 0,62 % maiores, quando comparados aos materiais produzidos com o teor de particulado menor, o que corresponde a um aumento de 135% no valor da propriedade.

Já para a absorção de água observa-se um aumento de 0,25 no valor da propriedade quando o maior teor de partículas é utilizado, o que corresponde a um valor cerca de 125% maior que o observado para os mármore compactos alternativos (MCA) produzidos com o menor teor de partículas (80 %m/m).

Além da composição, o efeito do nível de vácuo no valor da porosidade aparente e da absorção de água, também apresentou significância estatística. Na Tabela 6.13 observa-se que o aumento do nível de vácuo, reduzindo a pressão de 200 mmHg para 100 mmHg, reduz em cerca de 0,20 o valor da porosidade aparente, o que corresponde a uma redução aproximada de 25% no valor da propriedade. Um efeito de igual magnitude, guardadas as devidas proporções, é observado para a absorção de água.

No caso do fator pressão de compactação, além das outras possíveis interações entre os fatores, estes não apresentam efeitos com significância estatística ao nível de 5% sobre os valores da porosidade aparente e da absorção de água (Tabela 6.13).

Lam dos Santos et al. (2011) apresenta um estudo com três rochas artificiais comerciais. Os três tipos avaliados por Lam dos Santos e colaboradores são de base silicática. Os autores reportam valores entre 2,36 e 2,42 g/cm³, cerca de 5% maiores que os apresentados pelas composições produzidas com 80% de particulado e iguais aos valores apresentados pelas composições produzidas com 85% de particulado. Apesar dessa densidade semelhante, as porosidades relatadas por Lam dos Santos e colaboradores são significativamente inferiores (< 0,05%). Neste caso, uma maior absorção de água apresentada pelas partículas de mármore está relacionada com a maior porosidade observada nos mármore compactos alternativos (MCA) desse estudo.

Em estudo anterior (Ribeiro et al. 2014, a) é apresentado o valor de 2,27 g/cm³ para a densidade e de 3,64% para a absorção de água. Apesar de os autores terem utilizado 85% de material particulado encontraram uma densidade cerca de 0,10 g/cm³ menor que a encontrada neste estudo para as composições com o mesmo teor de particulado (Tabela 6.12, M3, M4, M7 e M8). Além disso, a absorção de água observada pelos autores apresentou-se excessivamente elevada, quando comparada aos valores relatados por fabricantes de mármore compacto (Tabela 4.1). Tanto a menor densidade, quanto a elevada absorção de água, se devem a presença vazios provocados pelo uso de um solvente não reativo ao sair do material por evaporação.

Em outro estudo anterior (Ribeiro et al. 2014, b) é relatado o valor de 2,27 g/cm³ para a densidade e de 0,67% para a absorção de água. Apesar de os autores terem utilizado 85% de material particulado, a densidade apresentada pelos autores é cerca de 0,10 g/cm³ menor que a encontrada neste estudo para as composições com o mesmo teor de particulado (Tabela 6.12, M3, M4, M7 e M8). A absorção de água, observada pelos autores, apesar significativamente inferior à relatada em seu trabalho anterior (Ribeiro et al. 2014, a), ainda é superior aos valores encontrados para os MCA e aos valores informados por fabricantes (Tabela 4.1). Neste caso, a baixa densidade e a alta absorção de água, estão associadas ao aprisionamento de bolhas de ar durante a etapa de transferência do misturador para o molde, um problema que

foi evitado neste estudo, através da transferência da massa do misturador para o molde em atmosfera de vácuo.

A indústria relata valores entre 2,45 e 2,57 g/cm³ para a densidade e de 0,04 e 0,32% para a absorção de água de mármores compactos. Para os MCA produzidos neste estudo foram observados valores de densidade cerca de 5% inferiores aos relatados pela indústria. Quanto à absorção de água, os valores encontrados nesse estudo para os materiais com menor teor de partículas (Tabela 6.12, M1, M2, M5 e M6) encontram-se dentro da faixa citada pelos fabricantes, entretanto, os materiais produzidos com o maior teor de partículas (Tabela 6.12, M3, M4, M7 e M8), apresentaram valores para a absorção de água, em média, cerca de 40 % maiores que os limites superiores reportados pelos fabricantes.

6.3.2. Avaliação da influência dos fatores na microestrutura

A Figura 6.11 mostra a seção transversal polida dos oito mármores compactos alternativos (MCA) produzidos no planejamento fatorial com aumento de 100 X.

A partir da análise das imagens da Figura 6.11 observa-se que os materiais M1, M2, M5 e M6, produzidos com 80% m/m de partículas de mármore calcita (MC) apresentaram uma distribuição de partículas mais homogênea, enquanto que, os materiais M3, M4, M7 e M8, produzidos com 85% m/m de partículas de MC apresentaram algumas regiões com escassez de partículas, além disso, os materiais com maior teor de partículas apresentaram um maior empacotamento destas partículas, o que refletiu em maiores valores de densidade (Tabela 6.12).

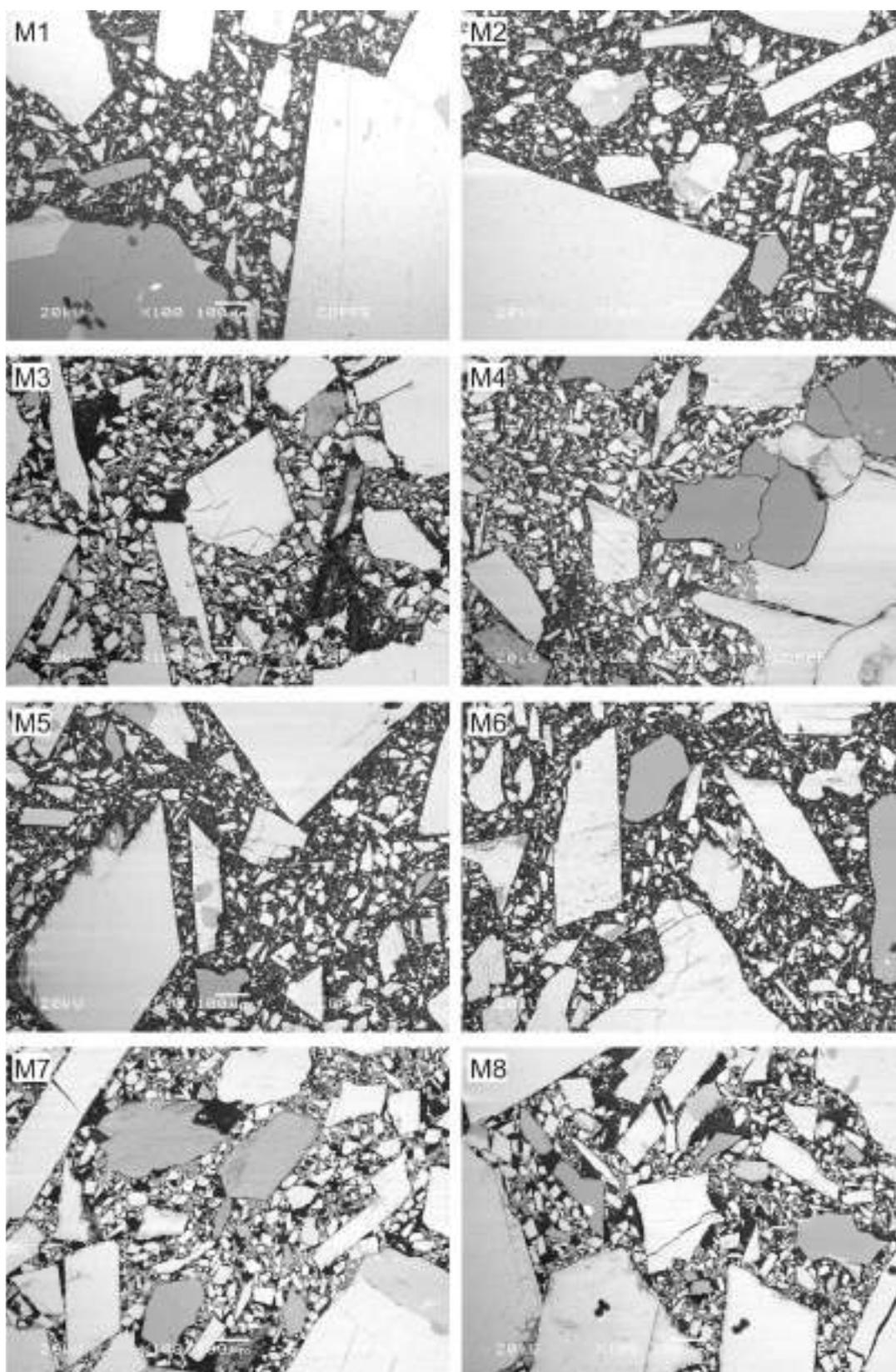


Figura 6.11. Micrografias com aumento de 100X dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.

Através da Figura 6.11 observa-se ainda o efeito da pressão de compactação utilizada na produção dos materiais. Quando se observam os materiais M1, M2, M3 e M4, produzidos com 1 MPa de pressão de compactação, e compara-se com os Materiais M5, M6, M7 e M8, produzidos com 10 MPa de pressão de compactação, observa-se que os materiais produzidos com a maior pressão de compactação apresentaram um maior empacotamento das partículas, o que é novamente refletido pelos maiores valores de densidade observados para esses materiais (Tabela 6.12).

Na Figura 6.12, micrografias com um aumento de 1000X nos permitem observar que além de regiões com escassez de partículas, os materiais M3, M4, M7 e M8, produzidos com maior teor de partículas (85 %m/m), também apresentam aglomerados de partículas, o que evidencia a maior heterogeneidade apresentada pelos materiais com maior teor de partículas.

Outra característica microestrutural que se observa, a partir das micrografias da Figura 6.12, refere-se à presença vazios em alguns pontos no contorno das partículas. Ao comparar os materiais com base nos fatores de processo avaliados, percebe-se que os materiais M3, M4, M7 e M8, produzidos com maior teor de partículas, apresentaram uma maior presença de vazios quando comparados aos materiais produzidos com menor teor de partículas, o que é refletido pelo forte efeito da composição sobre a porosidade aparente destes materiais (Tabelas 6.12 e 6.13), e justificado pela diferença entre o molhamento das partículas proporcionado por diferentes teores de poliéster insaturado (PO) na composição. Quanto aos vazios entre partículas e matriz, observa-se ainda que os materiais M2, M4, M6 e M8, produzidos com um maior nível de vácuo (100 mm Hg) apresentaram uma menor proporção de vazios quando comparados com os materiais M1, M3, M5 e M7 respectivamente, produzidos com um nível mais baixo de vácuo (200 mm Hg), apontando para a influência do uso do vácuo na obtenção de um contato mais extenso entre PO e as partículas, o que está associado a maiores módulos elásticos e maiores tensões de ruptura.

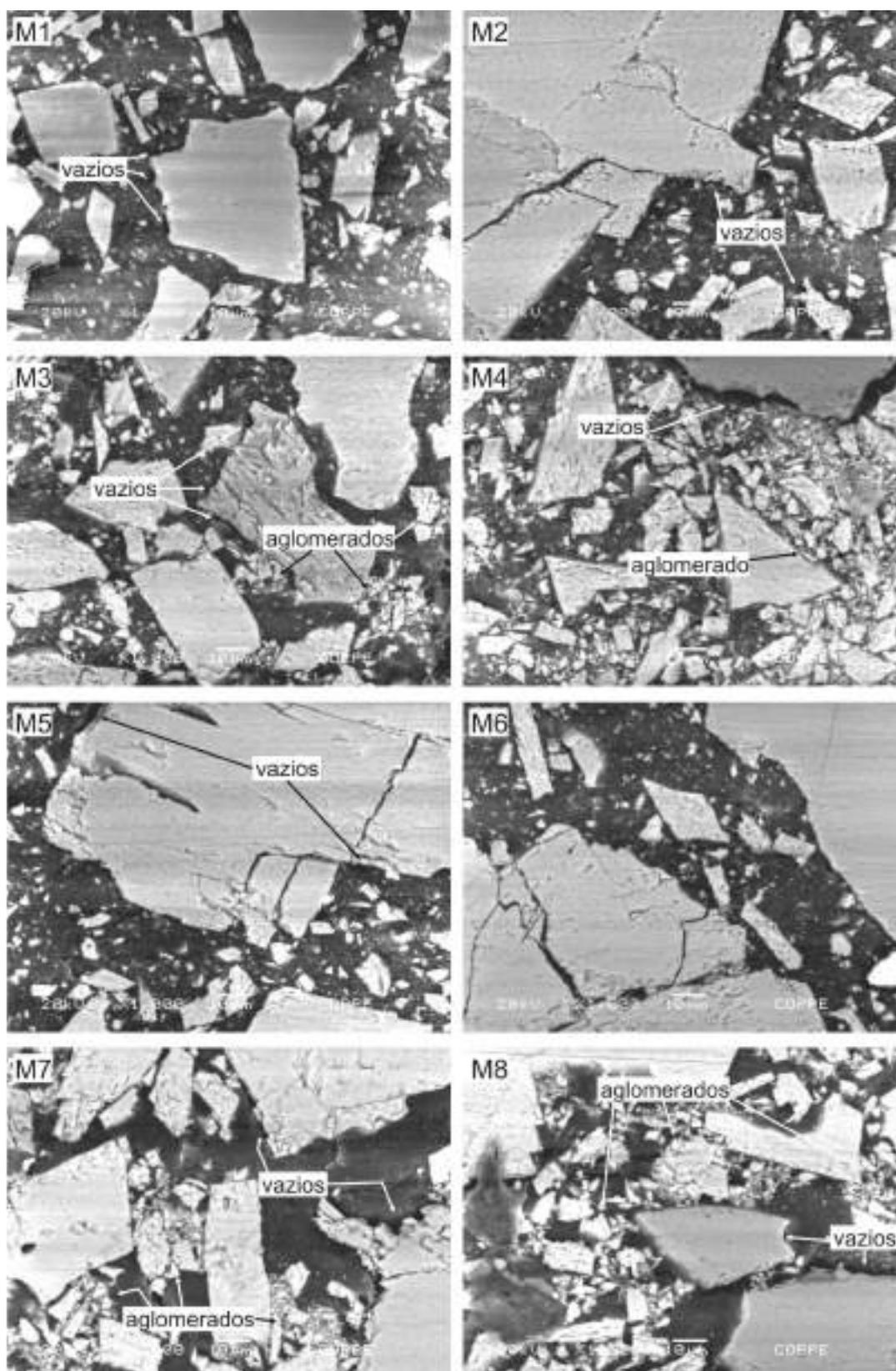


Figura 6.12. Micrografias com aumento de 1000X dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.

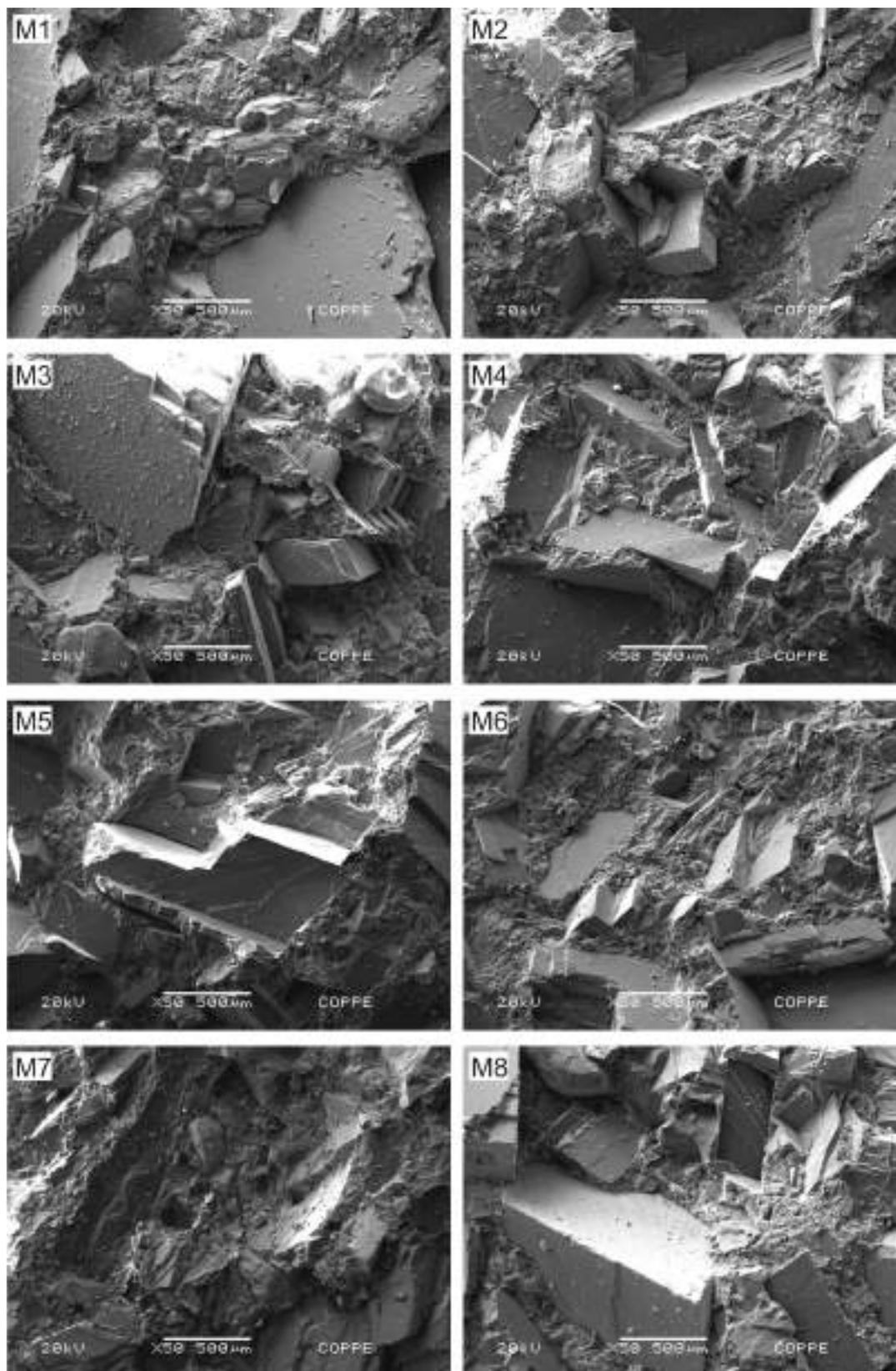


Figura 6.13. Micrografias com aumento de 50X da superfície de fratura dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.

Observando as imagens da Figura 6.13 observa-se superfícies de fraturas com grãos que se romperam em função da solicitação mecânica, além de partículas totalmente envolvidas pela matriz, entretanto, nota-se também a ocorrência de partículas descoladas da matriz. Os vazios na região de interface observados na Figura 6.12, apontam que esse descolamento ocorra pelo crescimento destes vazios na região de interface. Apesar da ocorrência do descolamento de partículas, o que seria o indicativo de uma interface fraca, observa-se que os mármores compactos alternativos (MCA) apresentaram módulos em flexão significativamente superiores aos do poliéster insaturado (PO) e do mármore calcita (MC) (Tabelas 6.3 e 6.14), o que aponta para uma interface forte, evidenciada pela capacidade de uma efetiva transferência de tensão entre as fases PO e MC.

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 nos mostram ainda a ausência de bolhas no material, apontando para a eficácia do processo utilizado em evitar o aprisionamento de bolhas de ar durante a produção do material.

6.3.3. Avaliação da influência dos fatores nas propriedades mecânicas

As médias \pm erro padrão para as respostas das propriedades mecânicas, obtidas na avaliação dos materiais produzidos no planejamento fatorial, determinado na Tabela 5.4 (página 38), estão sumarizadas na Tabela 6.14 e apresentadas nas Figuras 6.14 e 6.15. Já a significância dos efeitos dos fatores nas respostas é apresentada na Tabela 6.15.

A partir dos dados listados nas Tabelas 6.14 e 6.15 e das observações das Figuras 6.14 e 6.15, observa-se que o fator que mais exerce influência sobre as propriedades mecânicas é a composição. Em todos os casos observados, uma alteração na composição de 80% m/m para 85% m/m de partículas, provocou a redução nos valores das tensões de ruptura e dos módulos elásticos. Esse comportamento é explicado pelo maior índice de porosidade apresentado por esses materiais (Tabela 6.12), provenientes tanto da maior influência da porosidade do mármore calcita (MC) (Tabela 6.2),

quanto da maior presença de vazios entre partículas e matriz (Figura 6.12), o que reflete em um maior número de concentradores de tensão capazes de iniciar a fratura em níveis mais baixos de tensão, além disso, esses vazios entre partículas e matriz não atuam na transferência de carga para as partículas, dando origem a módulos mais baixos.

Tabela 6.14. Valores obtidos para as propriedades mecânicas das rochas artificiais produzidas com materiais do planejamento fatorial (média \pm erro padrão)

Material	Tensão de ruptura em compressão (MPa)	Módulo em compressão (GPa)	Tensão de ruptura em flexão (MPa)	Módulo em flexão (GPa)
M1	99,0 \pm 2,1	3,9 \pm 0,1	22,4 \pm 0,7	9,6 \pm 0,5
M2	104,7 \pm 1,6	4,6 \pm 0,1	25,1 \pm 0,6	10,9 \pm 0,3
M3	84,0 \pm 2,8	3,1 \pm 0,3	17,4 \pm 1,0	8,3 \pm 0,4
M4	84,7 \pm 1,7	3,6 \pm 0,1	17,7 \pm 1,0	8,5 \pm 0,4
M5	97,6 \pm 1,7	3,7 \pm 0,1	23,7 \pm 1,1	11,1 \pm 0,5
M6	99,7 \pm 2,8	4,0 \pm 0,3	25,9 \pm 0,4	12,1 \pm 0,3
M7	82,1 \pm 3,3	3,7 \pm 0,2	17,4 \pm 0,8	9,1 \pm 0,4
M8	77,8 \pm 2,7	3,7 \pm 0,2	18,4 \pm 1,2	9,7 \pm 0,7

Além disso, observa-se que na maior parte dos casos o uso de um nível de vácuo maior (100 mmHg) resulta em materiais com valores ligeiramente superiores para as propriedades mecânicas avaliadas, justificadas pela porosidade aparente (Tabela 6.12), que se mostrou menor nas composições produzidas com o nível de vácuo mais alto.

Tabela 6.15. Média global e efeitos com significância estatística para as propriedades mecânicas

	Estimativa \pm erro padrão			
	Tensão de ruptura em compressão	Módulo em compressão	Tensão de ruptura em flexão	Módulo em flexão
Média Global	91,17 \pm 0,86	3,79 \pm 0,06	21,01 \pm 0,32	9,90 \pm 0,16
Pressão (P)	- 3,80 \pm 1,72	-	-	1,16 \pm 0,32
Composição (C)	- 18,11 \pm 1,72	- 0,54 \pm 0,12	- 6,56 \pm 0,64	-2,02 \pm 0,32
Vácuo	-	0,39 \pm 0,12	1,55 \pm 0,64	0,79 \pm 0,32
P x C	-	0,34 \pm 0,12	-	-

Para as propriedades em compressão observa-se nas Tabelas 6.14, 6.15 e na Figura 6.14, que as composições com 85 % m/m de particulado apresentam tensões de ruptura em compressão, em média, 18 MPa menores, e módulos em compressão, em média, 0,5 GPa menores, quando comparadas às composições com 80 % m/m de partículas, o que está associado com a maior porosidade apresentada pelas composições com maior teor de partículas. Além disso, as maiores tensões de ruptura apresentadas pelos materiais com menor teor de mármore calcita (MC) e, conseqüentemente, maior teor de poliéster insaturado (PO), estão associadas à maior resistência mecânica apresentada por PO quando comparado à MC.

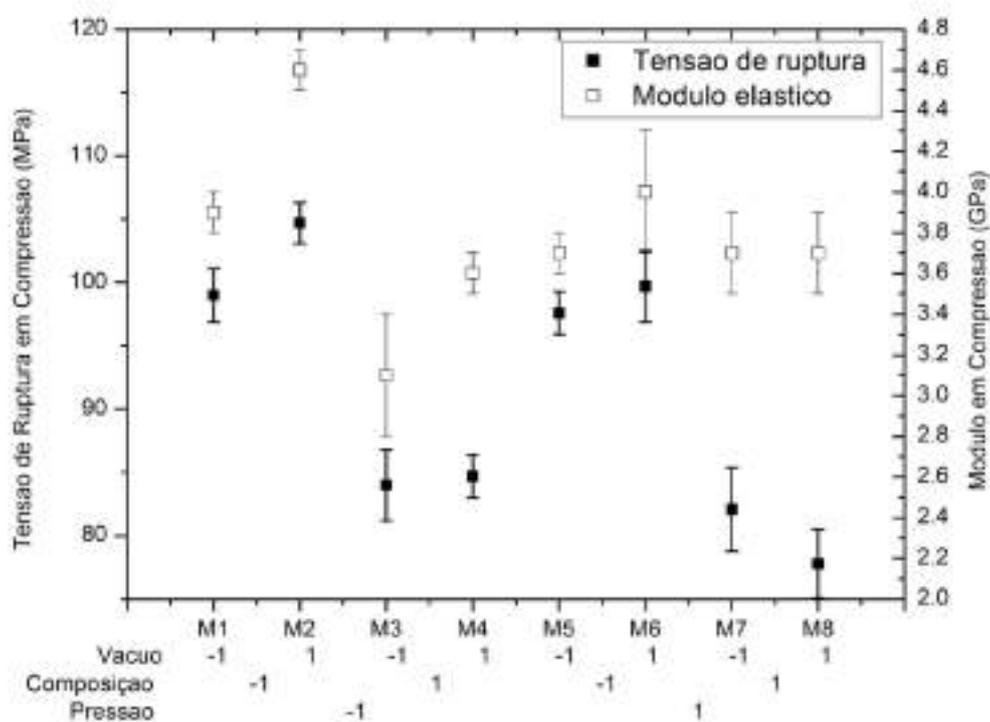


Figura 6.14. Média \pm erro padrão para as propriedades mecânicas em compressão dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.

Observa-se ainda, a partir da Tabela 6.15, que o aumento da pressão de compactação de 1 para 10 MPa pode reduzir a tensão de ruptura em compressão, em média, 4 MPa. O efeito do fator pressão não apresentou significância estatística para o módulo em compressão.

Além disso, o fator vácuo e as interações entre os fatores não apresentaram efeito com significância estatística sobre os valores de tensão de ruptura em compressão, entretanto, módulos elásticos em compressão cerca de 0,4 GPa maiores foram observados quando um maior nível de vácuo foi utilizado como apresentado na Tabela 6.15. A baixa significância do vácuo, no caso da tensão de ruptura, pode ser explicada pelo fato do nível de vácuo afetar principalmente no percentual de porosidade e, apesar do material produzido com menor nível de vácuo apresentar maior porosidade, esta porosidade tende a ser fechada no ensaio de compressão, afetando pouco na tensão de ruptura, sendo mais significativa sua influência sobre o módulo elástico.

Observou-se ainda um efeito significativo para a interação entre a composição e a pressão de compactação sobre o valor do módulo elástico em compressão, sendo que para maiores teores de particulado (85 %m/m) uma maior pressão de compactação deu origem a materiais com módulos em compressão cerca de 0,3 GPa maiores, enquanto para menores teores de particulado uma maior pressão de compactação dá origem a materiais com menores módulos em compressão. Apesar da maior porosidade observada, para os materiais produzidos com uma maior tensão de compactação, observa-se que no caso das composições com maior teor de particulado o efeito de um maior empacotamento das partículas foi mais significativo no aumento do módulo do que o efeito da porosidade na redução do mesmo.

Para as propriedades em flexão observa-se nas Tabelas 6.14, 6.15 e Figura 6.15, que as composições com maior teor de particulado, 85% m/m, apresentam tensões de ruptura em flexão, em média, 7 MPa menores, além de módulos elásticos em flexão em média 2 GPa menores, quando comparados aos das composições com menor teor de partículas. A menor resistência apresentada pelos materiais com maiores teores de mármore calcita (MC) está associada ao nível de porosidade e à menor resistência apresentada pela fase MC, quando comparada à apresentada pela fase PO. Além disso, uma melhor distribuição de partículas (Figura 6.11), associada a uma menor porosidade (Tabela 6.12), promoveu maiores módulos elásticos para os materiais com

menor teor de MC, promovendo de forma mais efetiva a transferência das cargas aplicadas para as partículas de MC.

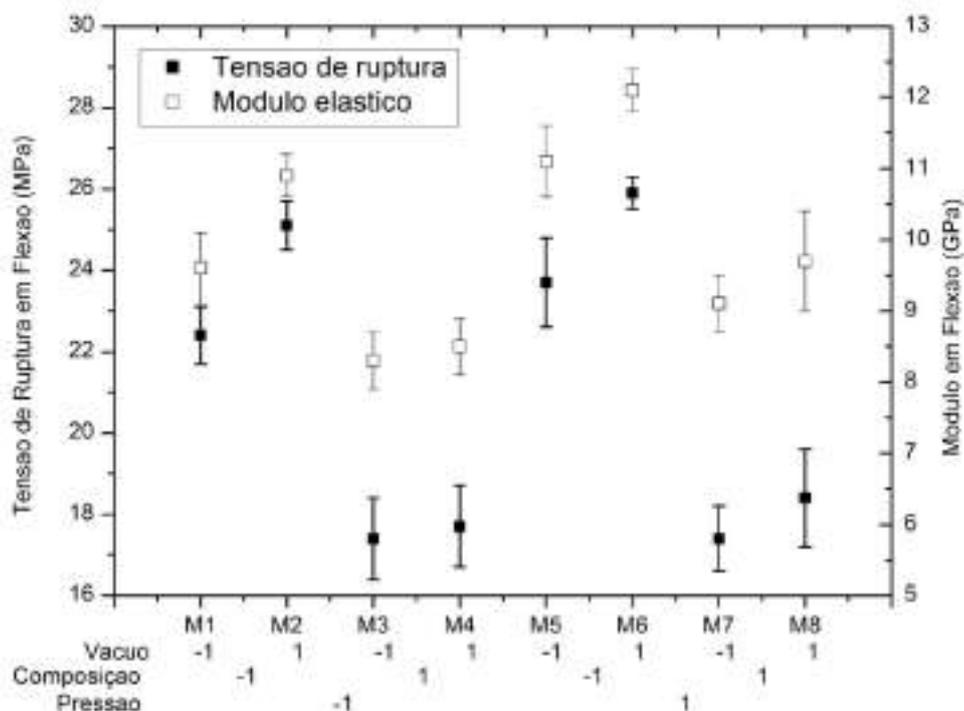


Figura 6.15. Média \pm erro padrão para as propriedades mecânicas em flexão dos materiais M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 e M8, produzidos com as composições do planejamento fatorial.

Observou-se ainda, a partir da Tabela 6.15, que o uso do nível alto do fator vácuo (100 mm Hg) gerou materiais com tensões de ruptura em flexão em média 2 MPa maiores e módulos em flexão em média 0,8 GPa maiores, que os materiais produzidos com o nível baixo do fator (200 mm Hg), associado com a menor porosidade proporcionada pelo uso de um maior nível de vácuo.

O efeito do fator pressão de compactação e das interações entre os fatores não apresentaram efeitos com significância estatística sobre os valores da tensão de ruptura em flexão (Tabela 6.15), entretanto observou-se que o uso da maior pressão de compactação (10 MPa) deu origem a materiais com módulos em flexão cerca de 1,2 GPa maiores quando comparados aos materiais produzidos com a menor tensão de compactação (1 MPa), esse

maior módulo está associado ao maior empacotamento apresentado por essas composições.

Os valores para as propriedades mecânicas observados nesta etapa (Tabela 6.14) são similares aos apresentados na etapa anterior (Tabela 6.9), quando considerado o material produzido nas mesmas condições (M8), indicando que o processo utilizado é adequado para a produção destes materiais, dando origem a materiais com propriedades que se repetem.

Observa-se ainda que as composições com menor teor de partículas, produzidas nesta etapa, apresentaram valores para as propriedades mecânicas que se enquadram na faixa de propriedades relatada pelos fabricantes de mármore composto (Tabela 4.1), indicando que tanto o processo utilizado, quanto as composições com menor teor de particulado são adequadas para a produção de mármore composto capazes de substituir tanto o mármore natural quanto os mármore composto comerciais.

6.3.4. Avaliação da influência dos fatores nas propriedades dinâmico mecânicas

A análise dinâmico mecânica é capaz de fornecer informações importantes para a compreensão do comportamento dinâmico dos materiais diante de uma ampla faixa de temperaturas.

A Figura 6.16 apresenta as curvas para o módulo de armazenamento (E') e a Figura 6.17 as curvas para a tangente delta, dos mármore compactos alternativos (MCA) produzidos no planejamento fatorial, assim como as curvas das matérias primas mármore calcita (MC) e poliéster insaturado (PO).

A partir dos módulos de armazenamento apresentados na Figura 6.16 observa-se que os MCA produzidos apresentaram módulos de armazenamento maiores que os apresentados por PO puro em toda a faixa de temperaturas avaliadas.

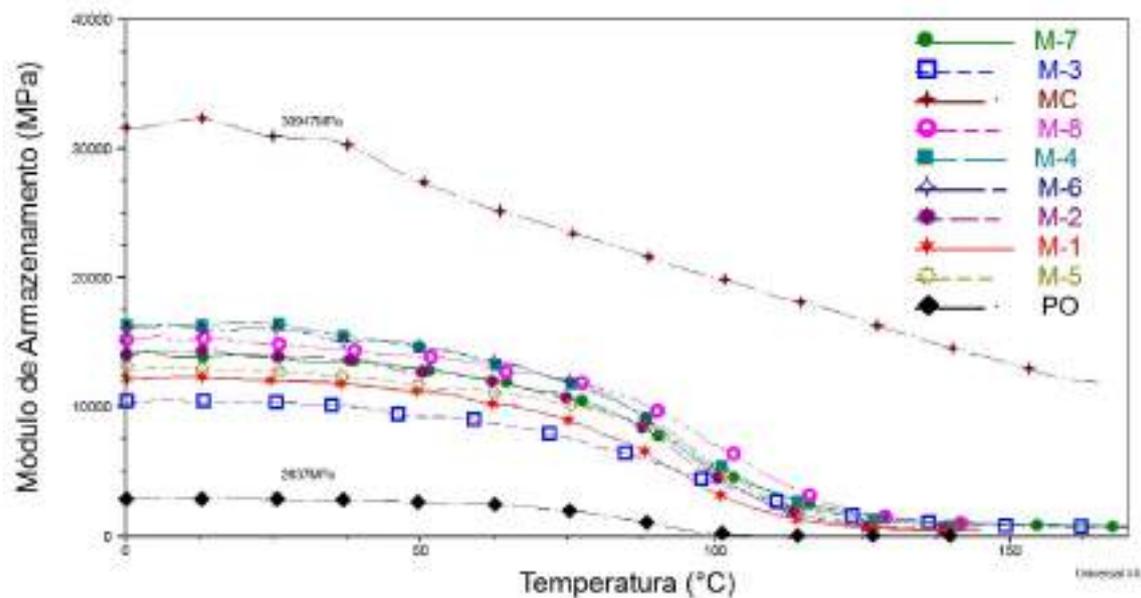


Figura 6.16. Módulos de armazenamento para os mármore compactos alternativos e para as matérias primas mármore calcita (MC) e poliéster insaturado (PO)

Kajohnchaiyagual et al. (2014) avaliaram o efeito de altos teores de partículas de alumina (50 a 83% m/m) em matriz de polibenzoxazina e observaram que maiores teores de carga conduziam a materiais com maiores módulos de armazenamento, seguindo esta tendência, seria esperado que os materiais M3, M4, M7 e M8 (85 %m/m de partículas) apresentassem módulos superiores aos dos materiais M1, M2, M5 e M6 (80 %m/m de partículas) respectivamente, em função de seu teor de carga, o que foi observado em dois casos ($E'_{M4} > E'_{M2}$ e $E'_{M7} > E'_{M5}$), entretanto, quando compara-se E'_{M1} com E'_{M3} e E'_{M6} com E'_{M8} esse comportamento não se repete, o que pode ser justificado por uma contribuição da porosidade na redução do módulo mais pronunciada que a contribuição do teor de partículas no aumento do módulo.

Baskaran et al. (2014), também avaliaram o efeito do teor de partículas no carregamento de um polímero, e observaram que a adição de partículas de granito em um poliéster insaturado promovia incrementos nos módulos de armazenamento para teores de até 20 % m/m, apresentando um recuo no módulo para a composição com 25 % m/m de partículas de granito, o que é atribuído pelos autores à presença de regiões com aglomerados de partículas, assim como àquelas observadas para os materiais M3, M4, M7 e

M8 (Figura 6.12), indicando que esta heterogeneidade também pode estar associada aos valores de módulo de armazenamento mais baixos apresentados por M3 e M8.

Além disso, foram observados que os módulos apresentados por MCA encontram-se entre os de seus constituintes, o que esperado para uma mistura.

As curvas da Figura 6.16 confirmam os efeitos do vácuo e da pressão de compactação no módulo elástico dos MCA. Quando comparados os pares de materiais em que a única diferença na produção foi o nível de vácuo, observa-se que os materiais M2, M4, M6 e M8, produzidos com maiores níveis de vácuo (100 mmHg) apresentaram uma menor porosidade e também maiores módulos de armazenamento que seus pares (M1, M3, M5 e M7) produzidos com um nível de vácuo mais baixo (200 mmHg).

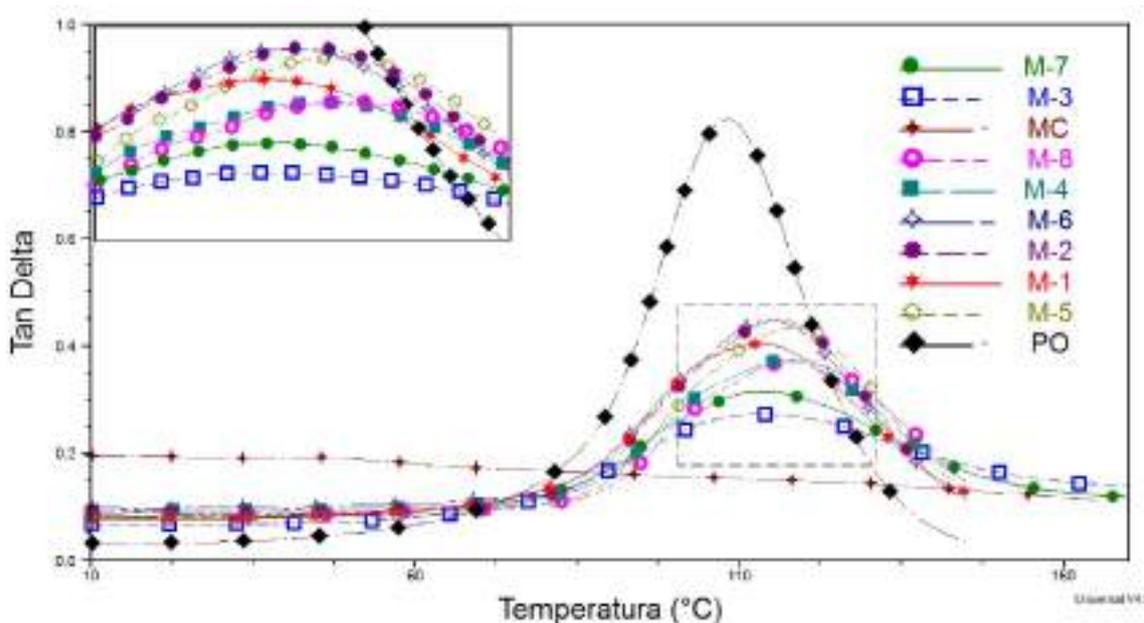


Figura 6.17. Tangente delta para as MCA e para as matérias primas

Já quando comparam-se os materiais em que a diferença no processo de produção foi a pressão de compactação, observa-se que os materiais M5, M6, M7 e M8, produzidos com as maiores pressões de compactação (10 MPa),

apresentaram módulos ligeiramente maiores que seus respectivos pares M1, M2, M3 e M4, produzidos com a pressão de compactação de 1 MPa.

Tanto no caso do maior nível de vácuo, quanto no caso da maior pressão de compactação, os maiores módulos estão associados a um maior empacotamento e menor porosidade apresentado pelos materiais estudados.

Neto (2014) relata que o comportamento da curva de tangente delta para materiais polifásicos não apresenta grandes diferenças na T_g com a variação da mistura sendo mais acentuada a diferença na intensidade do pico de tangente delta, que está associado à capacidade de amortecimento do material, onde picos mais baixos apontam para uma maior restrição nos movimentos conformacionais das moléculas poliméricas.

Avaliando as curvas de tangente delta, observa-se que os mármore compactos alternativos (MCA) apresentaram temperaturas para a transição vítrea (T_g), associadas aos picos de tangente delta, maiores que a do poliéster insaturado (PO), com um deslocamento de aproximadamente 10 °C no pico de tangente delta. As composições MCA apresentaram valores de T_g próximos a 115 °C, indicando que os materiais se encontram no estado vítreo à temperatura ambiente. Segundo Padal et al (2014) o aumento no valor da T_g sugere uma boa interação entre as cadeias de PO com as partículas de MC.

Além disso, observa-se que a presença das partículas de mármore promove picos de tangente delta mais baixos que o do PO, e para o maior teor de partículas este efeito é mais pronunciado. De acordo com Kajohnchaiyagual et al. (2014) este é um indicativo da redução na mobilidade das cadeias poliméricas causada pela presença das rígidas partículas de mármore, sugerindo uma substancial adesão entre PO e MC.

6.3.5. Determinação das propriedades térmicas por análise termogravimétrica

A Figura 6.18 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e a Figura 6.19 as derivada das curvas de análise termogravimétrica (DTG), para as matérias primas (PO e MC) e para os materiais M2 e M4.

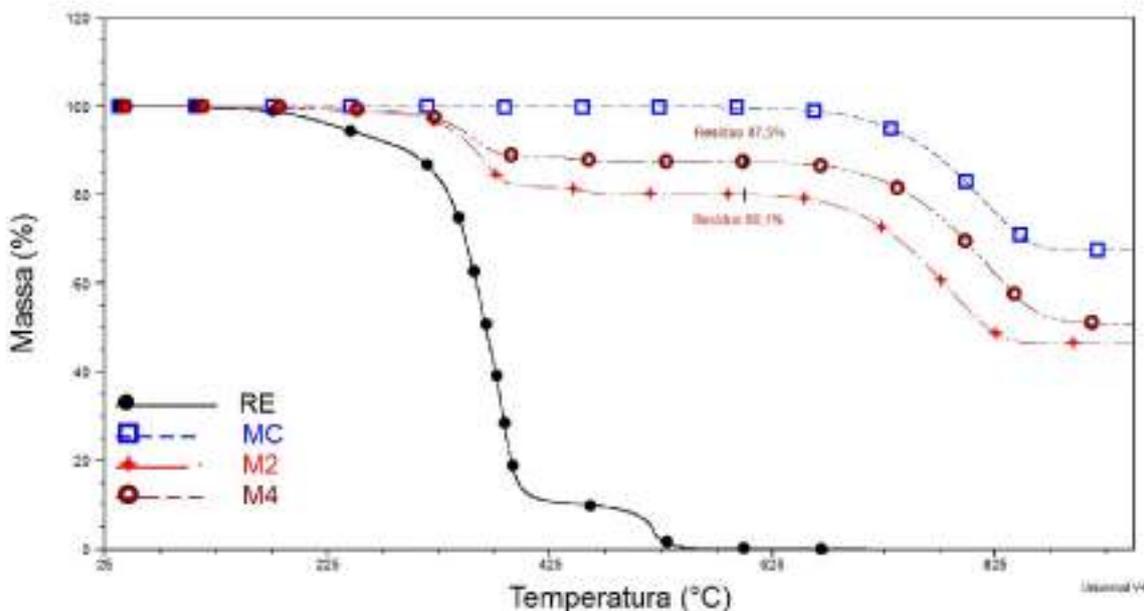


Figura 6.18. Curvas TGA para as matérias primas (PO e MC) e para os materiais M2 e M4

Nas Figuras 6.18 e 6.19 observa-se para o poliéster insaturado (PO) três principais estágios de degradação. O primeiro ocorre aproximadamente entre 200 e 250°C, com uma perda aproximada de 10% m/m. Um segundo estágio correspondente à perda principal, ocorre entre 250 e 425°C, com uma perda de massa de cerca de 80%. O terceiro estágio ocorrendo aproximadamente entre 450 e 480°C, onde ocorre a perda de massa final.

Tibiletti et al. (2011) observaram um comportamento similar em seu estudo e atribuíram a primeira perda de massa à perda de água de hidratação, a segunda, e principal, perda de massa à degradação das moléculas do estireno e do poliéster, deixando um resíduo carbonizado que é consumido na terceira e última perda de massa.

Para o MC, observa-se na Figuras 6.18 e 6.19 uma perda de massa aproximada de 35 % m/m, a 825 °C, associado à decomposição dos

carbonatos. Temperaturas de decomposição similar à esta (800 – 850 °C) são relatadas na literatura para mármore com diferentes teores de carbonatos de cálcio e magnésio (Souza e Bragança, 2013; Barcina et al., 1997).

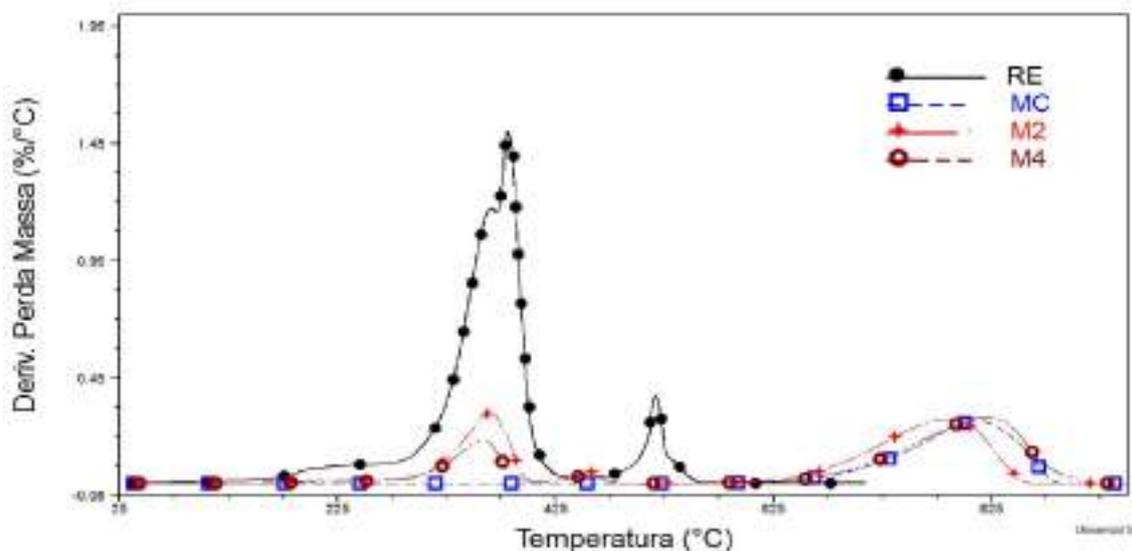


Figura 6.19. Curvas DTG para as matérias primas e para os materiais M2 e M4

Ainda das Figuras 6.18 e 6.19, observa-se o perfil de perda de massa dos MCA, mostrando que a decomposição das cadeias de PO, assim como a carbonização do resíduo final do polímero ocorrem em temperaturas inferiores às apresentadas para o PO puro, induzidas pela desestabilização térmica promovida pela fase mármore calcita (MC). A perda de massa observada para M2 e M4, na temperatura de 625°C, foi de 19,9 e 12,5 % m/m respectivamente, correspondendo às frações mássicas de PO nos materiais M2 e M4.

Para temperaturas mais elevadas (825 °C), foram observadas perdas de massa aproximadas de 35 e 37 % m/m, para M2 e M4 respectivamente, relacionada à decomposição térmica dos resíduos de mármore em óxidos. Pequenas diferenças na temperatura de decomposição dos resíduos de mármore foram observados para os materiais M2 e M4, sendo ligeiramente maiores as temperaturas de decomposição apresentadas por M4, o que pode ser associado à diferença de condutividade térmica dos materiais, causada pelos diferentes teores de carga mineral e da diferença na porosidade apresentada pelos materiais.

6.4. Caracterização tecnológica das rochas artificiais

A caracterização tecnológica de rochas é realizada com o objetivo principal de obter parâmetros que permitam a qualificação da rocha para o uso.

Assim, além das caracterizações térmica e mecânica já realizadas, torna-se interessante o conhecimento de outras propriedades de modo a orientar a correta aplicação destes materiais.

Dentre os oito materiais avaliados no planejamento fatorial, dois foram selecionadas para o desenvolvimento desta etapa.

Na seleção dos materiais, os efeitos dos fatores observados no planejamento fatorial, foram considerados.

Para o fator pressão de compactação, observa-se que o uso do nível inferior do fator (1 MPa) deu origem a materiais com uma densidade menor, o que é interessante, uma vez que isso representa um menor peso nas construções. Além disso, observa-se que a tensão de ruptura em compressão apresenta valores maiores com o uso do nível inferior do fator. A única vantagem observada para o uso do nível superior do fator pressão de compactação (10 MPa) foi um ligeiro aumento no módulo em flexão. Com as vantagens apresentadas e um menor custo para a prensagem do material, optou-se por materiais produzidos com a pressão de compactação de 1 MPa.

Para o fator nível de vácuo, observa-se que o uso do nível superior (100 mm Hg) dá origem a materiais com uma menor porosidade e com valores mais elevados para as propriedades mecânicas, assim, optou-se pelo uso do nível superior do fator vácuo.

Quanto ao fator teor de particulado, observa-se que, o uso dos diferentes níveis do fator (80 e 85 %m/m) deu origem a materiais com diferenças significativas em suas propriedades.

Assim, foram selecionados os materiais M2 e M4, ou seja, aqueles que utilizaram 1 MPa como pressão de compactação, 100 mm Hg para o nível de vácuo e os dois teores de particulado.

6.4.1. Determinação da resistência aos ataques químicos

A Tabela 6.16 apresenta a perda de massa relativa frente aos ataques químicos para os materiais M2 e M4 escolhidos no planejamento fatorial.

Tabela 6.16. Perda de massa relativa para os materiais M2 e M4

	Perda de massa relativa (%)	
	M2	M4
NH₄Cl	0,10	0,16
NaClO	0,04	0,08
C₆H₈O₇	1,06	1,21
KOH	0,13	0,48
HCl	1,22	1,55

De modo geral, observa-se que os reagentes químicos de natureza ácida (NH₄Cl, C₆H₈O₇ e HCl) promoveram uma maior degradação dos materiais avaliados, com maiores perdas de massa, quando comparados com os efeitos provocados pelos reagentes de natureza básica (KOH e NaClO).

Comparando M2 com M4, observa-se que o material com maior teor de partículas (M4) apresentou uma maior perda de massa quando comparada ao material com menor teor de partículas (M2). A maior perda de massa apresentada por M4 esta associada em parte com sua maior porosidade, o que fornece uma maior área para a atuação do reagente. Além disso, outro fator relevante na perda de massa apresentada por M4 está associada com seu maior teor de carga mineral, uma vez que o mármore é uma rocha carbonática, com comportamento alcalino, altamente susceptível aos ataques ácidos, e assim, um maior teor de mármore promove uma maior perda de massa frente aos ataques ácidos.

A Figura 6.20 apresenta as superfícies atacadas com os reagentes ácidos, enquanto a Figura 6.21 apresenta as superfícies atacadas com os reagentes de natureza básica, para M2 e M4, utilizando MEV.

Na Figura 6.20 observa-se como M4 (d,e,f) foi mais atacado que M2 (a,b,c). Em todos os casos pode-se ver que as amostras de M4 apresentaram cavidades mais profundas causadas pelos ataques químicos quando comparadas às amostras de M2, submetidas ao mesmo tratamento.

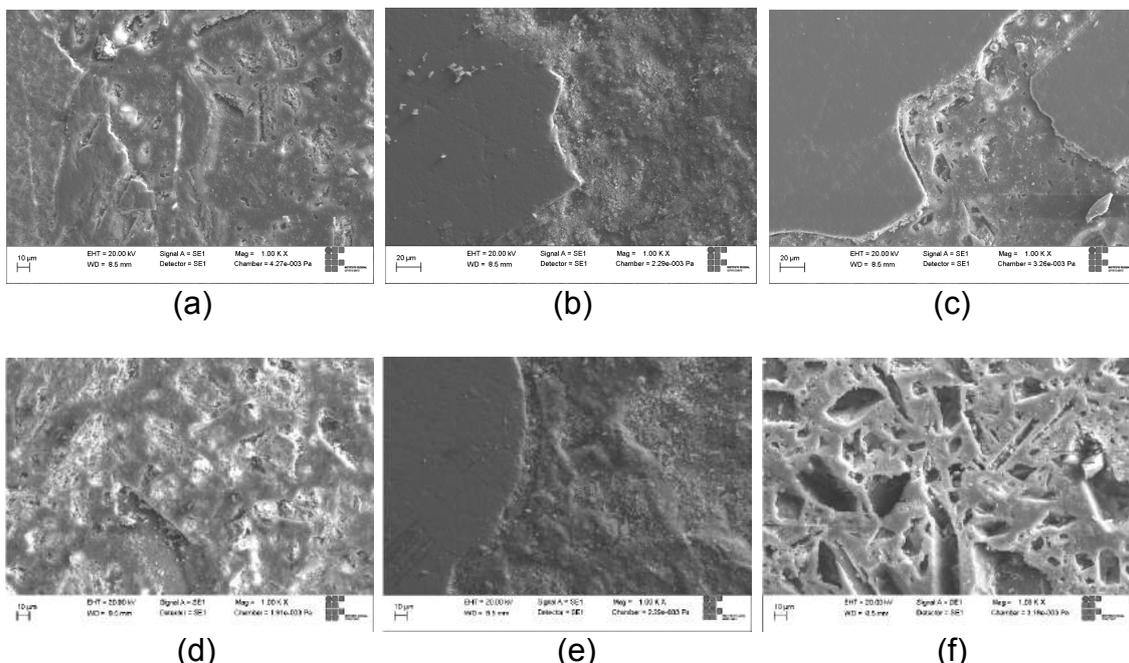


Figura 6.20. Superfície atacada com reagentes de natureza ácida (MEV 1000 x).
 (a) M2 – NH₄Cl (b) M2 – C₆H₈O₇ (c) M2 – HCl (d) M4 – NH₄Cl (e) M4 – C₆H₈O₇
 (f) M4-HCl

Para as amostras atacadas com reagentes de natureza básica (Figura 6.21), pode-se observar um ataque mais superficial, mas ainda neste caso a composição se mostrou mais participativa na perda de massa, promovendo maiores perdas de massa para M4, associado neste caso à maior porosidade apresentada pelo material.

Foram encontradas publicações com avaliações da resistência à ataques químicos em rochas ornamentais e uma publicação direcionada a um concreto polimérico, material de composição similar às rochas artificiais, entretanto, nenhuma das publicações pode ser comparada com os resultados obtidos neste estudo.

Santos e Caranassios (2007) estudaram alterações em granito Tycoon Blue, utilizando os mesmos reagentes desta pesquisa e avaliações da perda de

brilho, entretanto, o granito apresenta composições química e mineralógica muito diferente dos mármore. Granitos são rochas silicáticas, com comportamento ácido, enquanto os mármore são rochas calcáreas, com comportamento alcalino, o que no caso dos ataques químicos faz uma grande diferença. Do mesmo modo, Silva et. al (2009) e Bolonini e Godoy (2012) fizeram avaliações similares em seus trabalhos, mas em todos os casos foram avaliadas rochas graníticas.

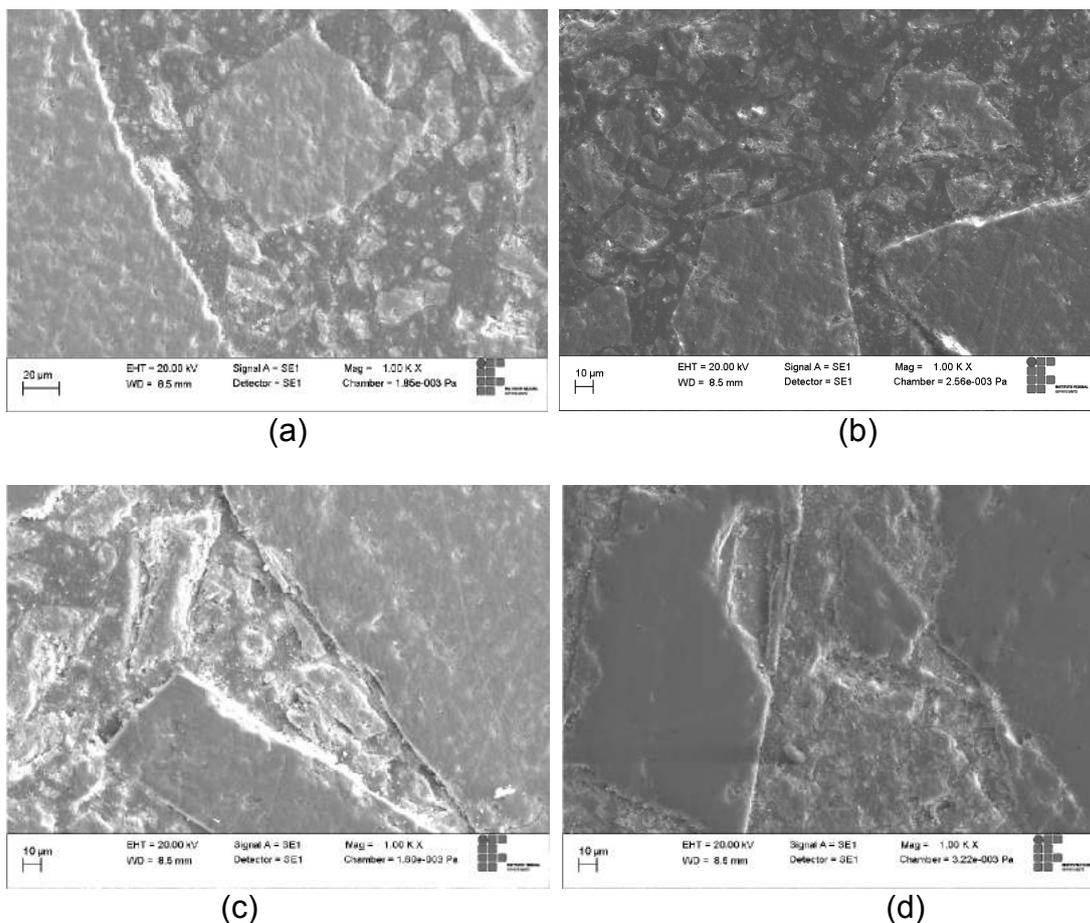


Figura 6.21. Superfícies atacadas por agentes alcalinos (MEV 1000 x). (a) M2 - NaClO (b) M4 - NaClO (c) M2 - KOH (d) M4 - KOH

Gorninski et. al (2007) estudaram alterações em um concreto polimérico produzido com uma resina polimérica e partículas de rochas, entretanto, outros reagentes foram utilizados, não podendo ser comparado com os resultados obtidos neste estudo.

6.4.2. Determinação da resistência ao manchamento

A Figura 6.22 apresenta a resistência ao manchamento frente aos agentes utilizados. A partir do gráfico observa-se que os materiais MC e M2, apresentaram resistência ao manchamento similar diante de todos os agentes avaliados, enquanto que o material M4 apresentou uma resistência ao manchamento inferior à dos demais.

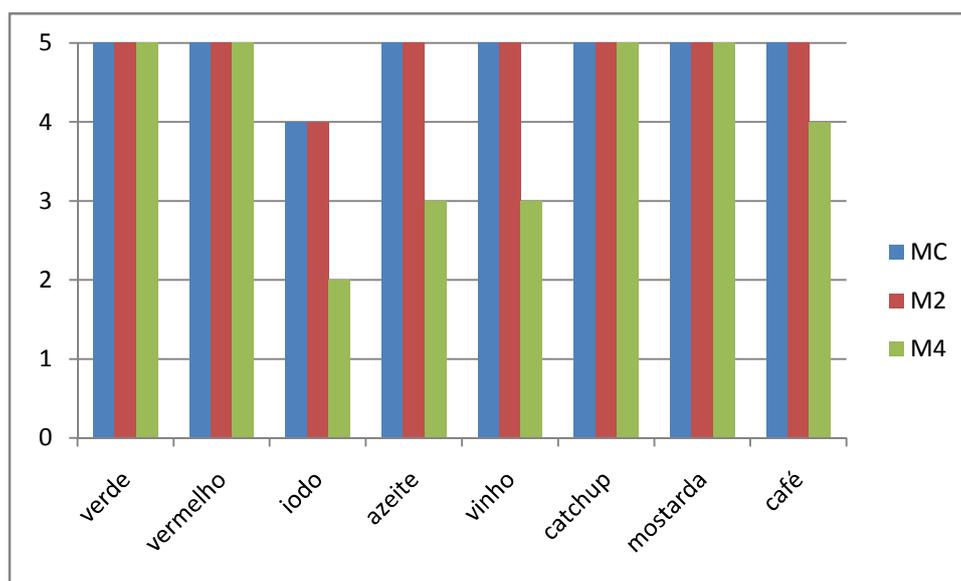


Figura 6.22. Resistência ao manchamento do mármore calcita (MC) e dos materiais M2 e M4

Essa menor resistência ao manchamento apresentada por M4 está associada a maior porosidade apresentada por este material, quando comparado a M2 e MC (Tabela 6.2 e Tabela 6.12).

Borsellino e colaboradores (2009) avaliaram a resistência ao manchamento de mármore artificiais produzidos com resina poliéster e pó de mármore. Apesar de ter utilizado um método diferente, os autores observaram que materiais produzidos com maiores teores de carga mineral sofriram maiores alterações dos agentes manchantes, reforçando o comportamento observado na Figura 6.22. Para um mármore artificial com 20% m/m de resina os autores observaram manchamentos provocados por café, óleo, vinho e catchup, apontando para um material com menor resistência ao manchamento quando comparado a M2, de composição similar.

6.4.3. Determinação da resistência ao desgaste abrasivo

A Tabela 6.17 apresenta a redução de espessura observada para os materiais avaliados. Nesta tabela observa-se que as composições de rocha artificial apresentaram redução de espessura cerca de duas vezes maior que a apresentada pelo mármore natural usado em sua produção, além disso, observa-se que as diferentes composições de rocha artificial não apresentaram diferenças na redução de espessura, quando comparadas umas com as outras.

Tabela 6.17. Redução de espessura para os materiais avaliados

MATERIAL	DESGASTE ABRASIVO (mm)	
	500 m	1000 m
MC	1,02	1,66
M2	1,79	3,28
M4	1,92	3,28

A norma utilizada não apresenta limites para o desgaste abrasivo, entretanto, Chiodi Filho e Rodriguez (2009) apresentam parâmetros tecnológicos para a aplicação de rochas calcáreas em revestimentos de pisos. Os autores sugerem que para pisos de baixo tráfego o desgaste apresentado deve ser menor que 6 mm, para pisos de médio tráfego o desgaste deve ser menor que 3 mm e para pisos de alto tráfego o desgaste deve ser menor que 1,5 mm.

Assim, de acordo com os parâmetros apresentados, o mármore calcita (MC) utilizado na produção das rochas artificiais pode ser aplicado em pisos com tráfego médio, enquanto que as composições de mármore compactos alternativos (MCA) avaliados são recomendadas para aplicação em pisos com baixo tráfego.

Outras publicações apresentam uma maior redução na espessura para os mármore naturais do que as encontradas para MC neste estudo (Correia et. al, 2007 e Alencar, 2013)

Em trabalho anterior (Ribeiro 2011) foi apresentada uma maior redução de espessura para a rocha artificial avaliada. O material de Ribeiro foi produzido com um poliéster insaturado e partículas calcáreas. Os autores apresentaram 5,23 e 8,83 mm como redução da espessura a 500 e 1000 m respectivamente, cerca de três vezes maior que a encontrada neste estudo. O material avaliado no estudo de Ribeiro apresentou uma grande porosidade e uma fraca ligação interfacial, causada pela adição de um solvente não reativo, justificando a grande redução de espessura encontrada.

6.4.4. Determinação da durabilidade em ciclos de molhagem e secagem

A Tabela 6.18 apresenta a perda de massa apresentada pelo mármore calcita (MC), e pelos os mármore compactos alternativos (MCA) M2 e M4 referente à degradação acelerada sob ciclos de molhamento e secagem.

Tabela 6.18. Perda de massa para o ensaio de desgaste acelerado em ciclos de molhamento e secagem

Material	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
MC	1,16 ± 0,42	1,49
M2	0,32 ± 0,07	0,64
M4	0,44 ± 0,04	0,83

A partir dos dados apresentados (Tabela 6.18), observa-se que os MCA avaliados (M2 e M4) apresentaram um desgaste significativamente inferior ao apresentado pelo mármore calcita.

Além disso, pode-se perceber que o MCA de composição M2 apresentou um menor desgaste quando comparado a M4, este fato está relacionado a uma melhor ligação interfacial apresentada por M2.

A utilização deste procedimento na avaliação de materiais rochosos é inédita, sendo assim, materiais para comparação não estão disponíveis na literatura.

6.4.5. Determinação da resistência a ciclos de congelamento e degelo

Durante os ciclos de congelamento e degelo não foram observadas alterações, fissurações ou o desprendimento de partes nos corpos de prova.

A Tabela 6.19 apresenta os resultados obtidos na avaliação mecânica sob esforços de compressão dos corpos de prova submetidos à ciclos de congelamento e degelo.

Tabela 6.19. Resistência à compressão uniaxial e módulo elástico observados no ensaio de resistência aos ciclos de congelamento e degelo

Material	Tensão de ruptura em compressão		Módulo em compressão	
	Testemunho	Ensaiado	Testemunho	Ensaiado
M2	100,9 ± 11,0	101,3 ± 7,3	4,2 ± 0,4	4,1 ± 0,3
M4	76,6 ± 5,3	82,5 ± 9,6	3,9 ± 0,3	3,4 ± 0,5

A partir dos dados apresentados observa-se que os valores obtidos para as tensões de ruptura em compressão e para os módulos elásticos dos corpos de prova submetidos aos ciclos de congelamento e degelo são estatisticamente os mesmos obtidos para os corpos de prova que não foram submetidos aos ciclos, indicando que os materiais avaliados podem ser utilizados em ambientes sujeitos a temperaturas que promovam o congelamento da água infiltrada em seus poros, sem sofrerem queda da resistência mecânica.

7. CONCLUSÕES

A metodologia SIMPLEX de superfície de resposta, utilizada na previsão do melhor empacotamento em misturas ternárias de partículas, mostrou-se eficiente, permitindo a determinação de composições granulométricas com empacotamentos mais elevados para as partículas de mármore utilizadas.

Dentre os modelos avaliados, o modelo cúbico apresentou melhor ajuste estatístico, sendo o mais representativo para representar o empacotamento obtido na mistura de partículas. A superfície de resposta obtida, através do modelo cúbico modificado, aponta que o maior empacotamento ocorre para composições com cerca de 15 a 40% m/m de partículas finas, 5 a 55% m/m de partículas médias e 20 a 60% m/m de partículas grosseiras, permitindo a obtenção de elevados empacotamentos em uma ampla faixa de composições.

Para os materiais CA, CB e CC, produzidos na etapa de escolha da composição granulométrica, foi observada uma tensão de ruptura em compressão de aproximadamente 80 MPa e uma tensão de ruptura em flexão em torno de 20 MPa, sendo estes valores superiores aos apresentados pelo mármore natural utilizado em sua produção, além disso, apresentaram tensões de ruptura em flexão dentro da faixa relatada pelos fabricantes de mármore composto.

Na avaliação da influência dos fatores (composição, nível de vácuo e pressão de compactação) sobre as propriedades observou-se que a composição foi o fator mais significativo, de modo que os materiais produzidos com o menor teor de partículas (M1, M2, M5 e M6) apresentaram valores de porosidade aparente, em média, 2,3 vezes menores que as apresentadas pelas composições com maior teor de particulado (M3, M4, M7 e M8). Além disso, as composições com menor teor de particulado apresentaram valores para as propriedades mecânicas em compressão e em flexão cerca de 20 % maiores que as apresentadas pelas composições com mais partículas.

Além da composição, o uso de um nível de vácuo mais elevado contribuiu positivamente nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais avaliados, dando origem a materiais com porosidades, em média, 1,3 vezes menores, assim como materiais com valores para as propriedades mecânicas cerca de 10 % maiores que a dos materiais produzidos com o nível mais baixo da variável vácuo.

Quanto à pressão de compactação, o valor de 1 MPa mostrou-se mais adequado que o de 10 MPa, uma vez que o uso da maior pressão não apresentou efeito significativo sobre as propriedades, representando um gasto de energia desnecessário na produção.

Quanto à microestrutura, observou-se que os materiais com menor teor de particulado apresentaram uma distribuição mais homogênea de partículas, sem regiões com escassez ou aglomerados de partículas. Observou-se ainda que as maiores pressões de compactação promoveram um maior adensamento das partículas, além disso, o uso de um maior nível de vácuo originou materiais com menor presença de vazios interfaciais.

Quanto às avaliações térmicas, os materiais apresentaram teores de partículas conforme o previsto, além de módulos de armazenamento e incrementos na temperatura de transição vítrea (T_g) que indicam um bom acoplamento entre as fases.

Na comparação entre os materiais M2 e M4, produzidos com a mesma pressão de compactação e nível de vácuo, diferindo-se pelo teor de partículas, foi observado que o material com menor teor de partículas (M2) apresentou uma maior resistência às situações agressivas, tendo sofrido menores perdas de massa quando atacado quimicamente, permitindo a remoção de manchas com maior facilidade, além de um menor desgaste em ciclos de molhagem e secagem, como consequência de seu maior teor de poliéster e menor porosidade aparente.

Apesar deste desempenho superior de M2 em diversos requisitos, quando se comparam os valores de desgaste final observados no ensaio de desgaste abrasivo, e a queda de resistência em ciclos de gelo e degelo, não se observam diferenças na resistência apresentada por M2 e M4.

Assim, com uma menor porosidade e maior resistência mecânica promovidas pela composição, além de maior resistência aos ataques químicos, manchamento e ciclos de molhagem e secagem o material M2 apresenta-se mais adequado para uso em pias, bancadas, lavatórios, tanques e boxes, situações essas em que o material está sujeito à presença de umidade variável, condimentos, molhos, assim como à execução de procedimentos e produtos de limpeza mais agressivos.

Apesar de apresentar maior porosidade, além de menores valores para a resistência mecânica, química, ao manchamento, e a ciclos de molhagem e secagem, o material M4 ainda apresenta propriedades mecânicas superiores às do mármore natural e propriedades em flexão dentro da faixa relatada pelos fabricantes, sendo adequado para usos em que não esteja sujeito ao contato com os reagentes e agentes de manchamento avaliados.

REFERÊNCIAS

ABIROCHAS, 2015. Informe 01/2015 - Balanço das exportações, importações, produção e consumo interno brasileiro de rochas ornamentais em 2014. Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Disponível em: http://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=3397. Acessado em 17/06/2015.

Action, 2014. <http://www.portalaction.com.br> em 05/02/2014.

Alencar, C.R.A. Manual de caracterização, aplicação, uso e manutenção das principais rochas ornamentais do Espírito Santo: rochas ornamentais. Cachoeiro de Itapemirim, IEL/ES, 2013, 242 p

Arruda, C.M.R.; Ribeiro, R.C.C.; 2011. Aproveitamento de resíduos de mármore na produção de compósitos poliméricos para aplicação em mobiliários escolar e urbano. Em: XIX Jornada de iniciação científica. CETEM.

Aruniit, A., Kers, J., Tall, K., 2011. Influence os filler proportion on mechanical and physical properties of particulate composite. Agronomy Research Biosystem Engineering, Special issue 1, 23-29

Asociación Española de Normalización y Certificación, 2011. Piedra aglomerada: Terminología y clasificación - UNE-EN 14618, Madrid.

Asociación Española de Normalización y Certificación, 2006. Piedra aglomerada Metodos de Ensayo Parte 15: Determinación de la resistencia a compresión - UNE-EN 14617-15, Madrid.

Asociación Española de Normalización y Certificación, 2008. Piedra aglomerada Metodos de Ensayo Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión - UNE-EN 14617-2, Madrid.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991. Solo: determinação do índice de vazios mínimo de solos não coesivos – NBR MB 3388. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1992. Materiais inorgânicos: determinação do desgaste por abrasão – NBR 12042. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1995. Rochas e solos – NBR 6502. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997. Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaio – NBR 13818. 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: método de ensaio – NBR 15845. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012. Solo cimento: ensaio de durabilidade por molhagem e secagem – NBR 13554. Rio de Janeiro.

American Society for Testing and Materials, 2002. Standard terminology relating to lime and limestone (as used by industry) – C 51. West Conshohocken.

American Society for Testing and Materials, 2003. Standard specification for marble dimension stone (exterior) – C 503. West Conshohocken.

American Society for Testing and Materials, 2004. Standard terminology relating to dimension stone – C 119. West Conshohocken.

Azevedo, M.G.; Potemkin, A.; Skury, A.L.D.; Faria Jr., R.N.A.; 2001. The high temperature high pressure sintering of diamond Cu-Si-B composite, *Diamond and Related Materials*, 10, 1607-1611

Bahiense, A.V.; 2011. Pavimentos intertravados de matriz cimentícea incorporados com lama do beneficiamento de rochas ornamentais” (Dsc thesis, North Fluminense State University, 45-69.

Bahiense, A.V.; Alexandre, J.; Vieira, C.M.F.; Monteiro, S.N.; 2012. Effect of ornamental rock sludge on the strength and densification of cement pavement blocks, *Materials Science Forum*, 727-728, 1723-1728

Barcina, L.M., Espina, A., Suárez, M., García, J.R., Rodríguez, J., 1997. Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG and DSC). *Thermochimica Acta*, 290, pp. 181 – 189.

Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E., 1995. Planejamento e otimização de experimentos. 1 ed. Editora da UNICAMP. 278 p.

Baskaran, R., Sarojadevi, M., Vijayakumar, C.T., 2014. Utilization of granite powder as filler for vinyl ester resin. *Malaysian Polymer Journal*, 9 (1), pp. 39 – 44.

Bilgin, N., Yeprem, H.A., Arslan, S., Bilgin, A., Günay, E., Marsoglu, M., 2012. Use of waste marble powder in brick industry. *Construction and Building Materials* 29, 449-457

Bolonini, T.M.; Godoy, A.M.; 2012. Caracterização tecnológica das rochas ornamentais do maciço capão bonito, SP. *Geociências*, 31 (2), p. 229-246

Borsellino, C.; Calabrese, L.; Di Bella, G; 2009. Effects of powder concentration and type of resin on the performance of marble composite structures. *Construction & Building Materials*, v. 23, p. 1915-1921.

Braga, F.S.; Buzzi, D.C.; Couto, M.C.L.; Lange, L.C.; 2010. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. *Eng Sanit Ambient.*, v. 15 (3), p. 237-244

Breton, 2013. <http://www.breton.it/engineeredstone/it#> em 05/02/2013.

Cao, X; Lee, L.J., 2003. Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents. *Polymer* 44 (6), 1893-1902.

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

Chinaglia, C.R.; Correa, C.A.; 1997. Análise de falhas em materiais através de técnicas avançadas de microscopia. *Polímeros* [online]. 1997, vol.7, n.3 , pp. 19-23.

Chiodi Filho, C., Rodriguez, H. P, 2009. Guia de aplicação de rochas em revestimentos. São Paulo, ABIROCHAS, 118 p.

COMPAC, 2015. The surfaces company. < <http://www.compac.es>>

Correia, J.C.G.; Ribeiro, R.C.C.; Caranassios, A.; 2007. Avaliação química, mineralógica e física de um tipo de rocha da empresa SULCAMAR. Relatório técnico elaborado para a empresa SULCAMAR, CETEM, Rio de Janeiro.

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: 17/06/2015

Cruz, J., 2010. Patente US 20100063193 A1: Process for manufacturing outdoor artificial stone boards with methacrylate resin by means of the vibro-compression under vacuum system. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US20100063193>. Acessado em: 17/06/2015

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

Dedavid, B.A.; Gomes, C.I.; Machado, G.; 2007. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre, EDIPUCRS, 50 p.

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

Fink, J.K., 2005. Reactive Polymers Fundamentals and Applications, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 1-67, ISBN 9780815515159

Frasca, 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.

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.

Gorninki, J.P.; Dal Molin, D.C.; Kazmierczak, C.S.; 2007. Strength degradation of polymer concrete in acid environments. Cement and concrete composites, 29 (8), p. 637-645

Gündüz, G., 1998. Processing of Unsaturated Polyesters, In: Cheremisinoff, N.P. (Ed.), Advanced Polymer Processing Operations, William Andrew Publishing, Westwood, NJ, 1998, Pages 1-38, ISBN 9780815514268.

Javorsky, J.; Franchetti, M.; Zhang, H.; 2014. Determining the optimal parameters of bonding polyvinylchloride to stainless steel in automotive applications with the use of full factorial design of experiment. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 7 (2), 151-158

Kajohnchaiyagual, J., Jubsilp, C., Dueramae, I., Rimdusit, S., 2014. Thermal and mechanical properties enhancement obtained in highly filled alumina-polybenzoxazine composites. *Polymer composites*, 35, pp. 2269 – 2279.

Karaca, Z., Hacimustafaoğlu, R., Gökçe, M.V., 2015. Grain properties, grain-boundary interactions and their effects on the characteristics of marbles used as building stones. *Construction and Building Materials*, 15, pp. 166 – 171

Lam dos Santos, J.P, Rosa, L.G., Amaral, P.M.; 2011. Temperature effects on mechanical behaviour of engineered stones. *Construction and Building Materials*, v. 25 (1), p. 171-174.

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, 583–587.

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

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

Lima, P.C.; Abreu, A.R., 2007. *Delineamento e análise de experimentos*.1 ed. UFLA:FAEPE, 71 p.

Liu, S.; Ha, Z.; 2002. Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures, *Powder Technology*, 126, 283 – 296

Martins, J.G., Pereira, M.E., 2010. *Materiais de construção: rochas artificiais (aglomerados de pedra natural)*. Universidade Fernando Pessoa, Porto.

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, 2013. Marble and stones in the world: XXIV Report. Carrara: Aldus.

Neto, S.C., 2014. DMA – o que é preciso saber antes da sua utilização (part III). Brazilian Journal of Thermal Analysis, 3 (1-2), pp. 26 E – 29 E.

NIST/SEMATECH, 2014. Engineering Statistics Handbook. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/index.htm>. Acesso em 05/02/2014.

Padal, K.T.B.; Srikan, S.; Nagendra, P.S.. Dynamic mechanical and thermal properties of jute nano fibre reinforced polymer composite. 5th International & 26th All India Manufacturing Technology, Design and Research Conference (AIMTDR 2014). 2014, 128:1-6

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

Rabello, M.S., 2007. Aditivização de polímeros. 1 reimp. São Paulo: Artliber.

Redelease, 2015. <www.redelease.com.br/lojavirtual>

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

Ribeiro, R.C.C.; Correia, J.C.G.; Moraes, J.M.; Caranassios, A; 2008. Série rochas e minerais industriais: estudo de alterabilidade de rochas silicáticas para aplicação ornamental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT

Ribeiro, C.E.G.; 2011. Produção de rocha artificial utilizando resíduo da indústria de mármore em matriz polyester. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 91 p.

Ribeiro, C.E.G; Rodriguez, R.J.S.; Vieira, C.M.F; Carvalho, E.A.; Cândido, V.S.; Monteiro, S.N.; 2014, a. Fabrication of artificial stone from marble residue by resin transfer molding. Materials Sc. Forum, v. 775-776, p. 336-340.

Ribeiro, C.E.G; Rodriguez, R.J.S.; Vieira, C.M.F; Carvalho, E.A.; Cândido, V.S.; Monteiro, S.N.; 2014, b. Production of synthetic ornamental marble as a marble waste added polyester composite. Materials Sc. Forum, v. 775-776, p. 341-345.

RMC, 2015. Revestimento de Mármore Compactos S.A. <<http://www.rmc.pt>>

Romli, F.I.; Alias, A.N.; Rafie, A.S.M.; Majid, D.L.A.A.; 2012. Factorial Study on the Tensile Strength of a Coir Fiber-Reinforced Epoxy Composite. AASRI Procedia, 3, 242-247

Roohbakhshan, A., Kalantari, B., 2012. Use of Waste Stone Powder in some Civil Engineering Materials and Projects. Eletronic Journal of Geotechnical Engineering 17, 1537-1544.

Saboya Jr., F; Xavier, G.C.; Alexandre, J.; 2007. The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. Construction and Building Materials, 21 (10), 1950-1960

Sanchez, E.M.S. Resinas de poliéster insaturado: relação estrutura e propriedades. Influência da adição de copolímero poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) nas propriedades mecânicas das resinas. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), UNICAMP, Campinas – SP.

Santos, E. A., 2007. Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de matriz poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), UFRN-PPGEM, Natal – RN, Brasil.

Santos, E.S.; Caranassios, A; 2007. Ensaio de Caracterização Tecnológica e Alterabilidade de um granito denominado comercialmente Tycoon Blue. I Jornada do programa de capacitação interna – CETEM.

Silva, J.A.; Godoy, A.M.; Araújo, L.M.B.; 2009. Rochas ornamentais e de revestimento do sudoeste do estado do Mato Grosso. Geociências, 28 (2), p. 143-151.

Souza, L.R.; et al, 2009. Série tecnologia ambiental: Aplicação de resíduos de mármore na indústria polimérica. Rio de Janeiro: CETEM/MCT

Souza, F., Bragança, S.R., 2013. Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion. Thermochemica Acta, 561, pp. 19 - 25

STATSOFT, 2014. Statistica Help. <documentation.statsoft.com> em 05/02/2014

Tawfik, M.E.; Eskander, S.B., 2006. Polymer Concrete from Marble Wastes and Recycled Poly(ethylene terephthalate). Journal of Elastomers and Plastics, 38, 65-79.

Tibiletti, L., Longuet, C., Ferry, L., Coutelen, P., Mas, A., Robin, J.J., Lopez-Cuesta, J.M., 2011. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides. *Polymer degradation and stability*, 96, pp. 67-75

Toncelli, M., 1987. Patente US4698010 A: 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. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US4698010>. Acessado em: 17/06/2015

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

Ventura, A.M.F.M., 2009. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. *C.Tecn. Mat., Lisboa*, v. 21, n. 3-4, jul. 2009 .

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

Willians, J., Blurton, M., Beebe, M., 1996. DCPD expertise cuts styrene in polyesters. *Reinforced plastics*, October, 36-39

Woodworking network, 2012. US Demand for Cast Polymers to Reach 251 Million Sq. Ft. in 2016. Disponível em: <http://www.woodworkingnetwork.com/wood-market-trends/woodworking-industry-trends-press-releases/US-Demand-for-Cast-Polymers-to-Rreach-251-Million-Sq-Ft-in-2016-149739755.html> . Acessado em 17/06/2015

Zou, R.P.; Gan, M.L.; Yu, A.B.; 2011. Prediction of the porosity of multi-component mixtures of cohesive and non-cohesive particles, *Chemical Engineering Science*, 66, 4711–4721