

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Joseanne de Lima Sales

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA COM  
PARTÍCULAS RESIDUAIS DE GRANITO, MÁRMORE E CAULIM, PARA  
PRODUÇÃO DE ROCHAS ARTIFICIAIS DE REVESTIMENTO**

Campina Grande, PB

2016

**Joseanne de Lima Sales**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA COM  
PARTÍCULAS RESIDUAIS DE GRANITO, MÁRMORE E CAULIM, PARA  
PRODUÇÃO DE ROCHAS ARTIFICIAIS DE REVESTIMENTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Crislene Rodrigues Da Silva Morais

**Co-orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande, 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S163d Sales, Joseanne de Lima.  
Desenvolvimento de compósito de matriz polimérica com partículas residuais de granito, mármore e caulim, para produção de rochas artificiais de revestimento / Joseanne de Lima Sales. – Campina Grande-PB, 2016.  
124. il. color.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais, Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima".  
Referências.

1. Resíduos Minerais. 2. Compósitos. 3. Rochas Artificiais. I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Lima, Lenilde Mérgia Ribeiro. III. Título.

CDU 620.1(043.2)

## VITAE DO CANDIDATO

- Desenhista Industrial pela UFCG (2004)
- Mestre em Engenharia de Materiais pela UFCG (2012)

JOSEANNE DE LIMA SALES

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA COM  
PARTÍCULAS RESÍDUAS DE GRANITO, MÁRMORE E CAULIM, PARA  
PRODUÇÃO DE ROCHAS ARTIFICIAIS DE REVESTIMENTO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 30/06/2016



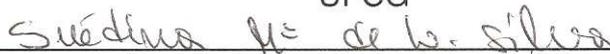
---

Dr.<sup>a</sup> Crislene Rodrigues da Silva Moraes  
Orientadora  
PPG-CEMat/UFCG



---

Dr.<sup>a</sup> Lenilde Mérgia Ribeiro Lima  
Orientadora Externa  
UFCG



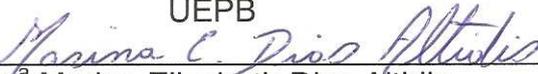
---

Dr.<sup>a</sup> Suédina Maria de Lima Silva  
Examinadora Interna  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



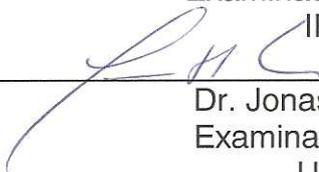
---

Dr.<sup>a</sup> Soraya Alves de Moraes  
Examinadora Externa  
UEPB



---

Dr.<sup>a</sup> Marina Elizabeth Dias Altidis  
Examinadora Externa  
IFPE



---

Dr. Jonas Alexandre  
Examinador Externo  
UENF

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Pai Celeste que me guia por todos os caminhos, sendo minha luz;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado;

À professora e orientadora Crislene Moraes pelo acolhimento e orientação, foram sete anos de convivência.

À Co-orientadora Lenilde Mérgia Ribeiro Lima pela presença viva em cada etapa. Obrigada pelo apoio, pela força e principalmente pela amizade e atenção que sempre teve no decorrer do trabalho.

Aos funcionários dos laboratórios de caracterização e Engenharia de materiais do PPG-CEMat nas pessoas de seu Beto, Emanuel e Alúcio por ajudar sempre que precisasse.

Ao professor João Batista do Laboratório de Engenharia Mecânica e o professor Alcides de Engenharia de Minas, pela atenção e disponibilidade em ajudar, sempre de uma forma acolhedora.

A todos do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, na pessoa da professora Ana Cristina, pela ajuda e disponibilidade e a secretária Izabel pela atenção.

Aos membros da banca, em especial a professora Suédina pela aceitação, pelas informações e sugestões nas etapas do trabalho. Ao professor Jonas Alexandre que mesmo distante acompanhou e ajudou nas etapas, desde a sua participação na defesa de mestrado. De professor e avaliador se tornou um amigo, obrigada por tudo. À amiga Marina que tenho o prazer de tê-la em minha banca.

Aos amigos e colegas que fiz no PPG-CEMat, em especial a Ana Flávia, Munique, Polyana, Taciana e Danielle. Sem esquecer das amigas de laboratório Valdênia e Ângela, pelos muitos momentos compartilhados.

A minha mãe, que foi e é uma peça fundamental no meu crescimento acadêmico, profissional e pela formação como ser humano, sempre me guiando pelos caminhos do bem...obrigada "Dedete".

Ao meu noivo e futuro esposo Bruno Camêlo, um presente de Deus em minha vida, o responsável pela minha paz, fortaleza e discernimento em cada momento desde a qualificação. Obrigada meu amor, pelas noites mal dormidas, pela ajuda em laboratório, pelos cálculos, pela paciência, enfim, por ser tão especial.

A minha filha linda Anna Júlia, que cresceu e acompanhou as ausências de sua mãe...pela companhia muitas vezes à universidade e laboratórios, um universo que para ela é interessante e motivador.

## RESUMO

O acúmulo de resíduos ao longo dos anos tem como consequência a formação de um risco potencial de poluição ambiental e provoca sérios impactos; o depósito direto no solo destes resíduos pode incluir poluentes prejudiciais, em particular metais pesados. A pesquisa desenvolvida tem por foco, o desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos com a utilização de resíduos de caulim, mármore e granito observando seu comportamento físico-mecânico com a incorporação de pigmentos obtendo-se rochas artificiais para revestimento de alta resistência com propriedades mecânicas de desenvolvimento e durabilidade. Os resíduos foram beneficiados utilizando-se o processo de moagem a seco, e passados em peneira 0,074 mm (ABNT nº 200). Os compósitos foram formulados utilizando proporções iguais de resíduos e uma resina de poliéster. Foram realizados ensaios de caracterização físico-químicos (difração de raios-X, análise granulométrica, fluorescência de raios-X), térmicos (análise termogravimétrica), morfológicos (microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura) e tecnológicos (absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, resistência à flexão, expansão por umidade, resistência à dureza em escala de Mohs, impacto Izod e ataque químico). Os resultados mostraram que a absorção de água não variou muito com a mudança do uso dos pigmentos e a quantidade de resíduos utilizados nos compósitos, e que a maioria das amostras apresentaram absorção de água  $<3,0$  sendo classificados no grupo de absorção Ib ( $0,5 < Abs \leq 3,0$ ), havendo relação direta com a porosidade e a resistência mecânica. Os compósitos apresentaram escala de dureza variando de 4 a 5 Mohs para aqueles com o uso de pigmentos em pó e de 5 a 6 Mohs para os compósitos com o uso de pigmentos em gel, devido a união da matriz polimérica ao pigmento. Obteve-se propriedades satisfatórias para o uso a que se propõe, além de contribuir para redução dos impactos ambientais, possibilitando o reaproveitamento destes na produção de rochas artificiais para revestimento.

**Palavras-chave:** Resíduos minerais, compósitos, rochas artificiais.

## ABSTRACT

The accumulation of residues over the years has resulted in the formation of a potential risk of environmental pollution and causes serious impacts; direct deposit in the soil of these residues can include harmful pollutants, especially heavy metals. The developed research has focused on the development and characterization of polymer composites with the use of kaolin waste marble and granite observing their physical-mechanical behavior by incorporating pigments obtaining artificial stones for high strength coating mechanical properties development and durability. The residues were benefited using the dry milling process, and passed through a sieve 0.074 mm (ABNT # 200). The composites were formulated using equal amounts of waste and a polyester resin. They were carried out physico-chemical characterization tests (diffraction of X-rays, particle size analysis, fluorescence X-ray), thermal (thermal gravimetric analysis), morphological (optical microscopy and scanning electron microscopy) and technological (water absorption, apparent porosity, bulk density, flexural strength, moisture expansion, resistance to hardness in Mohs scale, Izod impact and chemical attack). The results showed that the absorption of water does not vary much with change of use of pigments and the amount of waste used in the composites, and the majority of the samples had water absorption  $<3.0$  is classified in group Ib absorption ( $0.5 < \text{abs} \leq 3.0$ ), with a direct relationship with the porosity and mechanical strength. The composites showed hardness scale ranging 4 to 5 Mohs for those using powdered pigment and 5 to 6 Mohs for composite pigments using gel because the union of the polymer matrix to the pigment. Obtained satisfactory properties for the use to which it proposes, in addition to contributing to reducing environmental impact, enabling the reuse of these in the production of artificial rocks to finish

**keywords:** Waste, composites, artificial rocks.

## PUBLICAÇÕES

SALES, J.L.; MORAIS, C.R.S.; LIMA, L.M.R.; RODRIGUES, P.A. **Avaliação comparativa da degradação térmica de compósitos de matriz cerâmica desenvolvidos em laboratório com o industrializado** In: VIII Brazilian Congress and III Pan-American Congress on Thermal Analysis and Calorimetry - CBRATEC, 2012, Campos do Jordão - SP.

SALES, J.L.; MORAIS, C.R.S.; LIMA, L.M.R.; RODRIGUES, P.A. **Análise Comparativa das propriedades físico-mecânicas de compósitos de matriz cerâmica desenvolvidos em laboratório com o industrializado** In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino Americano de Cerâmica, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba- PR.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R.; ARAUJO, J. L.; CIBALDE, J.C.B **Caracterização de compósitos cerâmicos com resíduos de granito, mármore e caulim através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).** 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013, Natal - RN.

SALES, J. L.; Morais, C.R.S; LIMA, L.M.R.; PEREIRA, L. M. S. **REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE GRANITO, MÁRMORE E CAULIM EM COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA PARA PRODUÇÃO DE PLACAS DE REVESTIMENTO.** Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, 2013, João Pessoa – PB.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R. **Reuse and characterization of waste kaolin, granite and marble in the production of ceramic composite** in: international symposium on crystallography 2014, 2014, Fortaleza - CE.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R.; ARAUJO, J. L.; CIBALDE, J.C.B ; TARGINO, E. K. L. A. **Mechanical and microstructural evaluation of polyester matrix composites with addition of residual particles of kaolin, marble and granite** in: 2nd brazilian conference on composite materials – bccm2, 2014, São Paulo, SP.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R.; ARAUJO, J. L.; CIBALDE, J.C.B ; TARGINO, E. K. L. A. **Análise técnica e microestrutural de compósitos de matriz cerâmica com o reaproveitamento de resíduos de granito, mármore e caulim** in: 58º congresso brasileiro de cerâmica, 2014, bento gonçalves - RS.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R.; ARAUJO, J. L.; CIBALDE, J.C.B.; QUEIROZ, A. J. P.; BURITI, J. S.; F. P. FILHO. **Análise comparativa da degradação térmica de compósitos de matriz polimérica desenvolvidos em laboratório com o industrializado** in: ix congresso brasileiro de análise térmica e calorimetria, 2014, Serra Negra - SP.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R.; ARAUJO, J. L.; CIBALDE, J.C.B ; TARGINO, E. K. L. A. **Characterization of Ceramic Composite Waste of Granite, Marble and Caulim** for Production of Coating Plates. Materials Science Forum (Online). , v.798-799, p.300 - 305, 2014.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R.; PORTO, V.S.; ARAUJO, A. M. B. **Caracterização térmica e espectroscópica de compósitos de matriz polimérica para uso em pisos de revestimento** in: 59 congresso brasileiro de cerâmica - CBC, 2015, Barra dos Coqueiros - SE.

SALES, J. L.; MORAIS, C.R.S; LIMA, L.M.R. **Análise de compósitos de matriz polimérica desenvolvidos em laboratório através de suas propriedades físico-mecânicas** In: VI Mostra de Pesquisa em Ciências e Tecnologia DeVry Brasil, 2015, Caruaru - PE.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Chapas de granito após serragem do bloco. Área útil aproximada de 2,90 x 1,80 m.....	27
<b>Figura 2</b> – Área útil de uma chapa serrada.....	28
<b>Figura 3</b> – Processo de beneficiamento das rochas em indústrias de beneficiamento de rochas ornamentais na cidade Campina Grande .....	30
<b>Figura 4</b> – Fluxograma do beneficiamento de blocos rochosos .....	31
<b>Figura 5</b> – Acúmulo de resíduos dentro da empresa e em aterros de uma empresa na cidade de Campina Grande, Paraíba .....	32
<b>Figura 6</b> – Classificação dos materiais compósitos quanto à matriz .....	38
<b>Figura 7</b> – Material Silestone .....	43
<b>Figura 8</b> – Resíduos de caulim, mármore e granito beneficiados.....	46
<b>Figura 9</b> – Pigmentos em pó utilizados nas composições.....	47
<b>Figura 10</b> – Pigmentos em gel utilizados nas composições .....	47
<b>Figura 11</b> – Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.....	48
<b>Figura 12</b> – (a) Colocação do resíduo de mármore no moinho (b) Resíduo de granito no moinho .....	48
<b>Figura 13</b> – Mistura dos resíduos e resina .....	51
<b>Figura 14</b> – Molde de ferro com divisão das placas e deposição da massa cerâmica .....	53
<b>Figura 15</b> – Prensa hidráulica SOMAR para conformação dos compósitos.....	53
<b>Figura 16</b> – Compósitos sem pigmentos, cortados em forma prismática.....	54
<b>Figura 17</b> – Imersão dos compósitos.....	55
<b>Figura 18</b> – Ensaio de flexão em três pontos.....	57
<b>Figura 19</b> – Esquema do ensaio de impacto.....	58
<b>Figura 20</b> – Difratoograma de raios – X do resíduo de caulim.....	63

<b>Figura 21</b> – Difratoograma de raios – X do resíduo de mármore.....	63
<b>Figura 22</b> – Difratoograma de raios – X do resíduo de granito.....	64
<b>Figura 23</b> – Difratoograma de raios – X do silestone.....	64
<b>Figura 24</b> – Difratoograma de raios – X do pigmento em pó azul.....	65
<b>Figura 25</b> – Difratoograma de raios – X do pigmento em pó verde.....	65
<b>Figura 26</b> – Difratoograma de raios – X do pigmento em pó vermelho.....	67
<b>Figura 27</b> – Curvas granulométricas dos resíduos de caulim (a), mármore (b) e granito (c).....	67
<b>Figura 28</b> – Distribuição de partículas dos pigmentos em pó azul(a), verde (b) e Vermelho (c) .....	69
<b>Figura 29</b> – Curvas TG/DTG do resíduo do granito, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 30</b> – Curvas TG/DTG do resíduo de mármore, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 31</b> – Curvas TG/DTG do resíduo do caulim, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	72
<b>Figura 32</b> – Curvas TG/DTG do silestone, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	73
<b>Figura 33</b> – Curvas TG/DTG do pigmento em pó azul, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	74
<b>Figura 34</b> – Curvas TG/DTG do pigmento em pó verde, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	74
<b>Figura 35</b> – Curvas TG/DTG do pigmento em pó vermelho, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	75
<b>Figura 36</b> – Curvas TG/DTG do pigmento em gel azul, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	76
<b>Figura 37</b> – Curvas TG/DTG do pigmento em gel verde, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	76
<b>Figura 38</b> – Curvas TG/DTG do pigmento em gel vermelho, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	76

<b>Figura 39</b> – (a), (b), (c) – Microscopia ótica dos compósitos sem uso de pigmentos .....	78
<b>Figura 40</b> – (a), (b), (c) – Microscopia ótica dos compósitos com uso de pigmentos em pó .....	80
<b>Figura 41</b> – (a), (b), (c) – Microscopia ótica dos compósitos com uso de pigmentos em gel .....	81
<b>Figura 42</b> – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos sem o uso de pigmentos, (a), (b), (c) S45R9T60; (d), (e), (f) S45R10T60; (g),(h), (i) S45R11T60; 30x; 100x e 500x de aumento .....	82
<b>Figura 43</b> – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos com o uso de pigmentos em pó, (a), (b), (c) verde P45R9T60; (d), (e), (f) vermelho P45R10T60; (g),(h), (i) verde P45R11T60; 30x; 100x e 500x de aumento.....	83
<b>Figura 44</b> – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos com o uso de pigmentos em gel, (a), (b), (c) verde G45R9T60; (d), (e), (f) vermelho G45R10T60; (g),(h), (i) verde G45R11T60; 30x; 100x e 500x de aumento.....	84
<b>Figura 45</b> – Valores médios de absorção de água (AA)% compósitos sem pigmentos.....	86
<b>Figura 46</b> – Valores médios de absorção de água (AA)% compósitos com uso de pigmentos em pó e gel.....	86
<b>Figura 47</b> – Valores médios de porosidade aparente (PA)% compósitos sem pigmentos.	87
<b>Figura 48</b> – Valores médios de porosidade aparente (PA)% compósitos com uso de pigmentos em pó e gel.....	87
<b>Figura 49</b> – Valores médios de massa específica aparente (MEA)g/cm <sup>3</sup> compósitos sem pigmentos.....	88
<b>Figura 50</b> – Valores médios de massa específica aparente (MEA)g/cm <sup>3</sup> compósitos com uso de pigmentos em pó e gel.....	88
<b>Figura 51</b> – Valores médios de resistência à flexão (TRF)% compósitos sem pigmentos.....	89
<b>Figura 52</b> – Valores médios de resistência à flexão (TRF)% compósitos com uso de pigmentos em pó e gel.....	89
<b>Figura 53</b> – Resistência ao impacto Izod (J/m) dos compósitos sem o uso de pigmentos.....	92

<b>Figura 54</b> – Resistência ao impacto Izod (J/m) dos compósitos sem o uso de pigmentos.....	93
<b>Figura 55</b> – Resistência ao impacto Izod (J/m) dos compósitos com o uso de pigmentos em pó .....	94
<b>Figura 56</b> - Resistência ao impacto Izod (J/m) dos compósitos com o uso de pigmentos em gel .....	96
<b>Figura 57</b> - Compósitos em teste de resistência ao ataque químico.....	97
<b>Figura 58</b> – Resistência ao ataque químico dos compósitos com o uso de ácido clorídrico .....	98
<b>Figura 59</b> – Resistência ao ataque químico dos compósitos com o uso de ácido láctico .....	99
<b>Figura 60</b> – Resistência ao ataque químico dos compósitos com o uso de hipoclorito de sódio .....	100
<b>Figura 61</b> - Curvas TG/DTG do compósito sem uso de pigmento (S45R9T60), obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	100
<b>Figura 62</b> - Curvas TG/DTG do compósito sem uso de pigmento (S45R10T60), obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	101
<b>Figura 63</b> - Curvas TG/DTG do compósito sem uso de pigmento (S45R11T60), obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	102
<b>Figura 64</b> - Curvas TG/DTG do compósito com o uso de pigmento em pó (P45R11T60), obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	102
<b>Figura 65</b> - Curvas TG/DTG do compósito com o uso de pigmento em pó (P45R11T60), obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 66</b> - Curvas TG/DTG do compósito com o uso de pigmento em pó (P45R11T60), obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 67</b> - Curvas TG/DTG do compósito com o uso de pigmento em gel (G45R9T60), obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , sob atmosfera de N <sub>2</sub> .....	104

**Figura 68** - Curvas TG/DTG do compósito com o uso de pigmento em gel (G45R9T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .....104

**Figura 69** - Curvas TG/DTG do compósito com o uso de pigmento em gel (G45R9T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .....105

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

<b>Tabela 1</b> – Composição química dos resíduos de beneficiamento do caulim, mármore, granito, pigmentos em pó e do silestone .....	61
<b>Tabela 2</b> – Características granulométricas dos resíduos.....	68
<b>Tabela 3</b> – Características granulométricas dos pigmentos em pó .....	70
<b>Tabela 4</b> – Dados da decomposição térmica das composições estudadas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de $\text{N}_2$ .....	77
<b>Tabela 5</b> – Composições e ensaios físico-mecânicos.....	85
<b>Tabela 6</b> – Dureza em escala de Mohs dos compósitos sem pigmentos e com pigmentos (pó e gel).....	90
<b>Tabela 7</b> – Resistência ao impacto dos compósitos sem o uso de pigmentos.....	91
<b>Tabela 8</b> – Resistência ao impacto dos compósitos com o uso de pigmentos em pó.....	92
<b>Tabela 9</b> – Resistência ao impacto dos compósitos com o uso de pigmentos em gel.....	93
<b>Tabela 10</b> – Valores de expansão por umidade dos compósitos sem e com o uso de pigmentos .....	95
<b>Tabela 11</b> – Dados da decomposição térmica das composições estudadas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de $\text{N}_2$ .....	105
<b>Quadro 1</b> – Quantidade dos materiais das composições com o uso do pigmento em pó.....	51
<b>Quadro 2</b> – Quantidade dos materiais das composições com o uso do pigmento em gel.....	51
<b>Quadro 3</b> – Nomenclatura utilizada para as amostras estudadas.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AA</b>	Absorção de água
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANFACER</b>	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento
<b>ABIROCHAS</b>	Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>C<sub>D</sub></b>	Coeficiente de distribuição
<b>C<sub>U</sub></b>	Coeficiente de uniformidade
<b>D10</b>	Diâmetro no qual 10% das partículas estão abaixo dele
<b>D50</b>	Diâmetro no qual 50% das partículas estão abaixo dele
<b>D90</b>	Diâmetro no qual 90% das partículas estão abaixo dele
<b>DCPD</b>	Diciclopentadieno
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DTGA</b>	Termogravimetria Derivada
<b>G45R9T60</b>	45 mL de resina, 90 g de resíduos e tempo de 60 minutos, pigmento em gel azul
<b>G45R10T60</b>	45 mL de resina, 100 g de resíduos e tempo de 60 minutos, pigmento em gel verde
<b>G45R11T60</b>	45 mL de resina, 110 g de resíduos e tempo de 60 minutos, pigmento em gel vermelho

<b>IZOD</b>	Officially stylized as IZOD
<b>LabSMac</b>	Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
<b>LCM</b>	Laboratório de Caracterização de Materiais
<b>LAMMEA</b>	Laboratório de materiais e estruturas ativas
<b>MEA</b>	Massa específica aparente
<b>MEKP</b>	Peróxido de metiletil cetona
<b>MDF</b>	Medium-Density Fiberboard
<b>Mi</b>	Massa do corpo imerso
<b>MO</b>	Microscopia Ótica
<b>MPTMS</b>	Metacriloxipropiltrimetoxisilano
<b>Mq</b>	Massa do corpo de prova seco
<b>Mu</b>	Massa do corpo de prova saturado em água
<b>MW</b>	Nano molécula média
<b>NBR</b>	Norma Brasileira de Regulamentação
<b>P45R9T60</b>	45 mL de resina, 90g de resíduos e tempo de 60 minutos, pigmento em pó azul
<b>P45R10T60</b>	45 mL de resina, 100g de resíduos e tempo de 60 minutos, pigmento em pó verde
<b>P45R11T60</b>	45 mL de resina, 110g de resíduos e tempo de 60 minutos, pigmento em pó vermelho
<b>PA</b>	Porosidade aparente
<b>PB</b>	Paraíba

<b>PF</b>	Perda ao fogo
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>PRFV</b>	Fibra de vidro
<b>PVC</b>	Policloreto de Vinila
<b>RN</b>	Rio Grande do Norte
<b>S45R9T60</b>	45 mL de resina, 90g de resíduos e tempo de 60 minutos, sem pigmento
<b>S45R10T60</b>	45 mL de resina, 100g de resíduos e tempo de 60 minutos, sem pigmento
<b>S45R11T60</b>	45 mL de resina, 110g de resíduos e tempo de 60 minutos, sem pigmento
<b>TGA</b>	Termogravimetria
<b>TRF</b>	Tensão de ruptura a flexão em três pontos
<b>UAEC</b>	Unidade Acadêmica de Engenharia Civil
<b>UAEMa</b>	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
<b>UFCG</b>	Universidade Federal de Campina Grande
<b>VICAT</b>	Softening Point for Materials

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I .....	21
1 INTRODUÇÃO .....	22
1.1 OBJETIVOS .....	24
1.1.1 Objetivo Geral .....	24
1.1.2 Objetivos Específicos .....	24
CAPÍTULO II .....	25
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	26
2.1 Rochas Ornamentais .....	26
2.1.1 Rochas Carbonáticas e Silicáticas (Mármore e Granito) .....	28
2.1.2 Beneficiamento dos blocos de rochas e obtenção das placas .....	30
2.2 Caulim .....	32
2.3 Pigmentos e corantes.....	34
2.4 Resíduos .....	36
2.4.1 Reaproveitamento de resíduos sólidos.....	37
2.5 Compósitos.....	38
2.5.1 Compósitos de matriz polimérica.....	40
2.5.2 Compósitos com carga particulada – Rochas artificiais.....	41
2.5.3 Matriz de poliéster insaturado.....	43
CAPÍTULO III .....	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	46
3.1 Materiais.....	46
3.2 Metodologia.....	48
3.2.2 Caracterização das matérias primas .....	50

3.2.3	Formulação dos compósitos.....	50
3.2.4	Conformação das Placas .....	52
3.3	Caracterização dos Compósitos .....,.....	54
3.4	Ensaio Físico-mecânico dos compósitos.....,.....	55
CAPÍTULO IV .....		60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....,.....	61
4.1	Caracterizações das matérias primas.....,.....	61
4.1.1	Composição Química por fluorescência de raios – X.....	61
4.1.2	Difrações de raios – X .....,.....	62
4.1.3	Análise Granulométrica dos resíduos.....	66
4.1.3.1	Análises de distribuição de partículas dos pigmentos em pó .....	68
4.1.4	Comportamento Térmico.....	70
4.1.4.1	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG).....	70
4.2	Caracterizações dos compósitos.....,.....	77
4.2.1	Análises morfológica dos compósitos.....	77
4.2.1.1	Microscopia ótica (MO).....	77
4.2.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	82
4.3	Ensaio Físico-mecânico dos Compósitos .....,.....	85
4.3.1	Absorção de água (AA); Porosidade aparente (PA); Massa específica aparente (MEA) e Resistência à flexão (TRF).....	85
4.3.2	Resistência ao risco (dureza de mohs) .....	90
4.3.3	Resistência ao impacto.....	91
4.3.4	Expansão por umidade.....	94
4.3.5	Resistência ao ataque químico.....	95
4.4	Caracterização térmica dos compósitos.....,.....	99

4.4.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada(TG/DTG) dos compósitos sem uso de pigmentos.....	100
4.4.2 Termogravimetria e termogravimetria derivada(TG/DTG) dos compósitos com uso de pigmentos em pó.....	100
4.4.3 Termogravimetria e termogravimetria derivada(TG/DTG) dos compósitos com uso de pigmentos em gel.....	100
CAPÍTULO V .....	106
CONCLUSÕES .....	107
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	109
REFERÊNCIAS .....	111
ANEXOS .....	118
Anexo 1 – Boletim técnico do catalisador.....	119
Anexo 2 – Boletim técnico da resina .....	122
Anexo 3 – Boletim técnico do silano .....	124

# **CAPÍTULO I**

## **Introdução e Objetivos**

---

## 1 INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais são considerados, nos dias atuais, um dos mais importantes temas para estudo, uma vez que envolvem aspectos técnicos, econômicos e ambientais. A prática de seu reaproveitamento é bastante utilizada em países do primeiro mundo, onde as matérias primas têm aspectos estratégicos, a poluição é crítica e as técnicas de disposição de resíduos sólidos são carentes de tecnologias apropriadas (Carneiro, 2011).

As rochas ornamentais, mesmo utilizadas inicialmente na arquitetura e na construção como elemento estrutural, atingiram, na verdade, uma grande difusão do seu uso, como elemento de revestimento em pisos, paredes e fachadas.

As marmorarias produzem enormes quantidades de resíduos em forma de retalhos de rocha provenientes de sobras e quebras de peças, chegando a alcançar uma perda de 10% a 20%. Estes resíduos são obtidos do processo de recorte das peças, confeccionadas a partir das chapas de mármore e granito e muitas vezes são jogados no pátio das empresas (Abirochas, 2010).

Na busca de novas alternativas para se dar uma destinação adequada a esses resíduos, muitas pesquisas e trabalhos como os de (Ribeiro, Rodriguez & Vieira, 2015), (Molinari, 2007), vêm sendo desenvolvidos principalmente por pesquisadores das áreas de engenharia civil, materiais, mecânica e química, propondo alternativas ao descarte desses materiais no meio ambiente, visando seu reaproveitamento como matéria prima na fabricação de diversos produtos de baixo custo. Nos últimos anos, foram muitos os estudos como o de (Santos, Pires, Silva & Souza, 2014), que analisaram a possibilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais, tais como o granito e o mármore (Oliveira, 2015) e (Sales, 2012).

O interesse em estudar o aproveitamento dos resíduos de caulim, mármore e granito, para a produção de rochas artificiais, além de contribuir para reeducação dos impactos ambientais, trará alternativas de reaproveitamento de materiais, agregação de valor e destinação adequada. O desenvolvimento de compósitos poliméricos com resíduos minerais é uma abordagem inovadora para a reutilização destes tipos de resíduos e são considerados muito promissoras, tanto do ponto de vista ambiental como econômica. Contudo, poucos estudos publicados descrevem sobre estes materiais. O assunto é muito pesquisado no meio acadêmico e industrial devido a

vários aspectos positivos encontrados nos trabalhos do ramo, onde visa a redução do consumo da resina e tem como principais vantagens: a redução do custo de produção, densidade controlada e a reutilização de materiais.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver compósitos poliméricos insaturados com a utilização de resíduos de caulim, mármore e granito observando seu comportamento físico-mecânico com a incorporação de pigmentos para fabricação de rochas artificiais para revestimento.

### 1.1.2 Específicos

- Beneficiar e caracterizar as matérias primas (resíduos e pigmentos) e placa cerâmica industrializada (Silestone), pelas técnicas de ensaios de fluorescência de raios-X, difração de raios-X (DRX), granulometria a laser e Termogravimetria (TG/DTG);
- Formular composições com a incorporação de pigmentos em pó e em gel à massa;
- Conformar as placas cerâmicas por prensagem;
- Caracterizar as placas por análise térmica e observar suas propriedades através de análises de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar o comportamento dos compósitos sem e com o uso de pigmentos em pó e em gel;
- Avaliar as propriedades físico-mecânicas dos compósitos, seguindo as Normas ABNT e ASTM.

## **CAPÍTULO II**

### **Fundamentação Teórica**

---

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ROCHAS ORNAMENTAIS

As rochas ornamentais têm aplicações ilimitadas. Tal fato decorre do tipo de exploração e de uma combinação de suas qualidades estruturais e estéticas. O principal setor consumidor de rochas ornamentais é a construção civil (revestimentos internos e externos de paredes, pisos e pilares, colunas, soleiras, dentre outros), que movimentava elevados volumes no mercado internacional. Outro setor com consumo expressivo é o de revestimento de elementos urbanos (pavimentação de vias, praças, parques, jardins, fontes, bancos ou assentos, calçadas e meios-fios). Segundo Rodrigues et al. (2011), independentemente da aplicação, existe uma similaridade quanto ao ciclo produtivo, e que engloba três etapas principais: (i) a mineração (pedreira), (ii) o beneficiamento primário (serraria) e (iii) o acabamento final (polimento e lustre).

A cadeia produtiva de rochas ornamentais é uma atividade de grande impacto ao meio ambiente e está representada na seguinte ordem: (i) extração, (ii) beneficiamento primário e secundário, e (iii) comércio. Em todas essas etapas, principalmente a extração e o beneficiamento, tanto primário quanto secundário, ocorre uma grande geração de resíduos que podem apresentar-se sob a forma de matacões, casqueiros, lamas, materiais particulados, sobras de chapas recortadas e danificadas, entre outros. Toda essa cadeia produtiva tem gerado uma grande quantidade de resíduos sólidos que, na sua grande maioria, ficam depositados nos pátios das empresas à espera de uma destinação final, muitas vezes não adequada. No Brasil, para rochas de processamento especial, extraídas em blocos e serradas em teares ou talha-blocos, para posterior acabamento de face, a perda no beneficiamento gera em média 150 toneladas/ano de resíduos (Neto e Melo, 2013).

Segundo dados da Abirochas (2014), o setor brasileiro de rochas ornamentais movimentava cerca de US\$ 130 bilhões/ano, incluindo-se a comercialização nos mercados interno e externo e as transações com máquinas, equipamentos, insumos, materiais de consumo e serviços, gerando cerca de 130 mil empregos diretos em aproximadamente 10.000 empresas.

O estado do Espírito Santo é o principal produtor, com 84,4% do total brasileiro (Abirochas, 2013). A grande maioria das empresas do Espírito Santo, praticamente

91% delas, está localizada nas regiões sul e norte do estado. Atualmente, a mineração das rochas está localizada em dois polos distintos no Estado.

O processo produtivo das rochas ornamentais envolve complexidade desde a exploração das jazidas, passando pelo beneficiamento (serragem e polimento) até o armazenamento e o transporte. Em todos os subsistemas sempre existem causas e impactos sobre o meio ambiente (água, ar e solo). Assim sendo, considerando a extensão do assunto, procurar-se-á enfatizar as etapas do beneficiamento nas quais são geradas quantidades expressivas de resíduos.

O beneficiamento de rochas ornamentais refere-se ao desdobramento de materiais brutos, extraídos nas pedreiras em forma de blocos. Os blocos são beneficiados, sobretudo através da serragem (processo de corte) em chapas com espessuras que variam de 1 a 3 cm, por máquinas denominadas teares, para posterior acabamento e esquadrejamento até sua dimensão final (Neto e Melo, 2013).

Segundo Paldés (2009), um bloco médio é retirado das pedreiras com as dimensões brutas de 2,90m x 1,80m x 1,80m. Devido ao processo de extração (corte) efetuado através de martelos pneumáticos, estas dimensões brutas não possuem esquadro nem prumo (Figura 1), sendo então o bloco um elemento irregular.

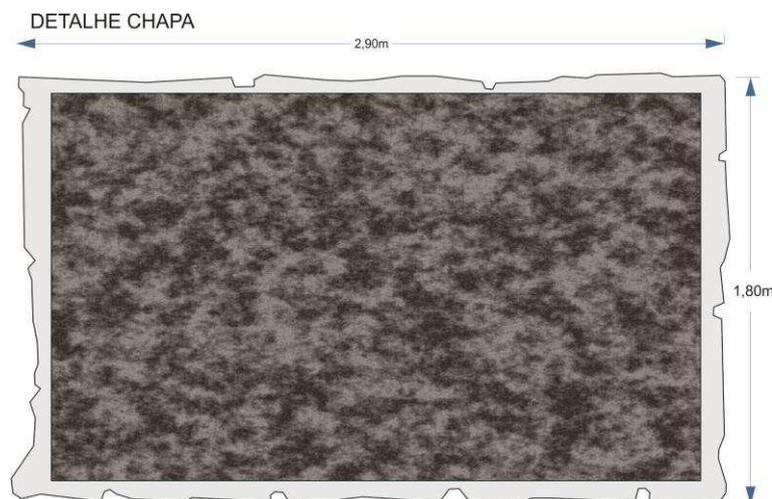


Figura 1 - Chapas de granito após a serragem do bloco. Área útil aproximada de 2,90 m x 1,80 m.

No processo de serragem do bloco padrão, ele produz aproximadamente 54 chapas com dimensões médias de 2,90 m x 1,80 m x 0,02 m e, em função de suas irregularidades, a área útil aproveitável de cada chapa é cerca de 2,80 m x 1,75 m como mostra a Figura 2 (Paldés, 2009).

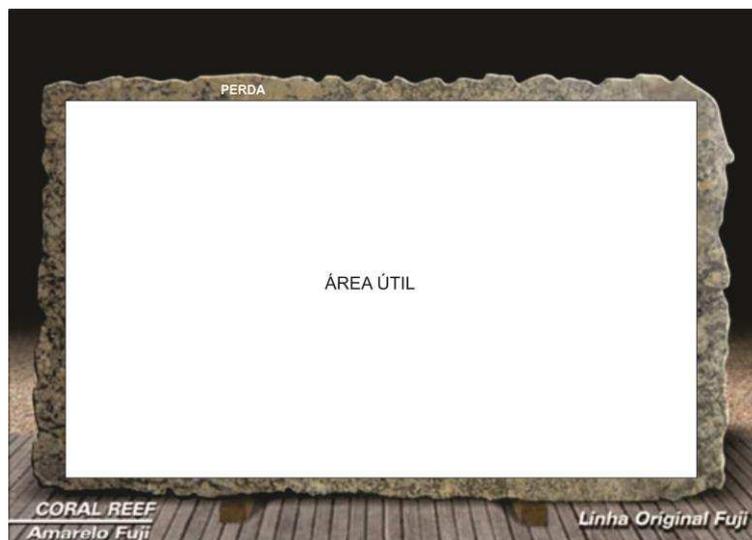


Figura 2 – Área útil de uma chapa serrada.

De acordo com pesquisas realizadas por Paldés (2009), devido à falta de esquadro, as chapas produzidas de um bloco convencional, perdem nas laterais algo em torno de 0,10 m – somados os dois lados – estimando-se cerca de 0,05 m para cada lado (Figura 2).

A partir destes dados, calcula-se a perda estimada por chapa em 0,465 m<sup>2</sup>. Como a produção média de um bloco nas dimensões médias é de cerca de 54 chapas por bloco (na espessura 0,02 m), o desperdício na serragem – por bloco – é de 25,11 m<sup>2</sup>/bloco.

### 2.1.1 Rochas Carbonáticas e Silicáticas (Mármore e Granito)

Conforme a classificação do mercado, os principais tipos de rochas ornamentais são os granitos e os mármore, pois, segundo Rodrigues et al. (2011), estes englobam a maior parte do consumo interno aparente de rochas ornamentais no Brasil (mármore - 22% e granitos - 50%).

No setor de rocha ornamental, o termo granito designa um amplo conjunto de rochas silicáticas como os granodioritos, os charnockitos, os sienitos, os dioritos, os

diabásios e o próprio granito. Rochas silicáticas possuem composição mineralógica definida por associações variáveis de quartzo, feldspato, micas (biotita e muscovita), anfibólios, piroxênios e olivina. Alguns destes constituintes podem não aparecer em determinadas associações mineralógicas, sendo que, quartzo, feldspato, micas e anfibólios são os minerais dominantes em rochas graníticas. O quartzo pode ser reconhecido, na sua forma macroscópica, como sendo um material incolor ou fumê, comumente translúcido. Os feldspatos são os principais constituintes de padrão cromático de uma rocha silicática, proporcionando colorações avermelhadas, rosadas e creme-acinzentadas nos granitos homogêneos (isótropos) e movimentados (anisótropos). A cor negra que existe na matriz das rochas silicáticas é geralmente conferida pelos minerais máficos, sobretudo anfibólio e mica, vulgarmente chamados de carvão. Granitos leucocráticos possuem de 85 a 95% de quartzo e feldspato (Abirochas, 2010).

As principais rochas carbonáticas são os calcários e os dolomitos, sendo os mármoreos seus correspondentes metamórficos. Os calcários possuem em sua composição principalmente calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), enquanto que os dolomitos são constituídos basicamente por dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Ambas são consideradas rochas sedimentares. A maior parte das rochas carbonáticas possui origem biodentrítica, formada em ambientes marinhos devido à deposição de conchas e esqueletos de organismos. Essas conchas e esqueletos são preservados como fósseis muito ou pouco fragmentados, dependendo do grau de metamorfização da rocha. Comercialmente, o termo mármore é empregado para designar todas as rochas carbonáticas, metamórficas ou não, capazes de receber polimento e lustro (Abirochas, 2010).

É importante conhecer algumas características dos mármoreos e granitos antes de optar por sua utilização, seja em revestimentos internos ou externos. Dentre essas características tem-se a dureza e a absorção de água. A dureza de um material está ligada diretamente à sua resistência ao risco por abrasão. Na escala de dureza Mohs, a calcita e a dolomita, principais constituintes do mármore, possuem dureza de 3 e 4 Mohs, respectivamente. Já os principais constituintes do granito, quartzo e feldspato, têm durezas de 7 e 6 respectivamente, na mesma escala. Conclui-se que os granitos resistem mais à abrasão do que os mármoreos.

O setor das rochas ornamentais é uma das atividades industriais que mais tem crescido nas três últimas décadas no Brasil e, conseqüentemente, tem aumentado a quantidade de resíduos, que são produzidos às toneladas.

### 2.1.2 Beneficiamento dos blocos de rochas e obtenção das placas

De acordo com a Abirochas (2010), o beneficiamento de rochas ornamentais refere-se ao desdobramento de materiais brutos, extraídos nas pedreiras em forma de blocos ou, em alguns casos, quartzitos e ardósias como placas. A Figura 3 ilustra o processo de beneficiamento em visita à indústria de beneficiamento de rochas ornamentais na cidade de Campina Grande.



Figura 3 – Processo de beneficiamento das rochas em indústria de beneficiamento de rochas ornamentais na cidade de Campina Grande.

Os blocos, com dimensões normalmente variáveis de 5 m<sup>3</sup> a 10 m<sup>3</sup>, são beneficiados sobretudo através da serragem (processo de corte) em chapas,

utilizando-se teares e talha-blocos, para posterior acabamento e esquadreamento até sua dimensão final.

Os teares são melhor utilizáveis para os blocos maiores, na produção de chapas com 2 cm e 3 cm de espessura. A serragem nos teares é executada através de um quadro com fixação de lâminas de aço paralelas, que desenvolvem movimentos retilíneos, pendulares ou curvo-retilíneo-curvo sobre a carga.

A Figura 4 mostra o diagrama do processo de beneficiamento de blocos rochosos.

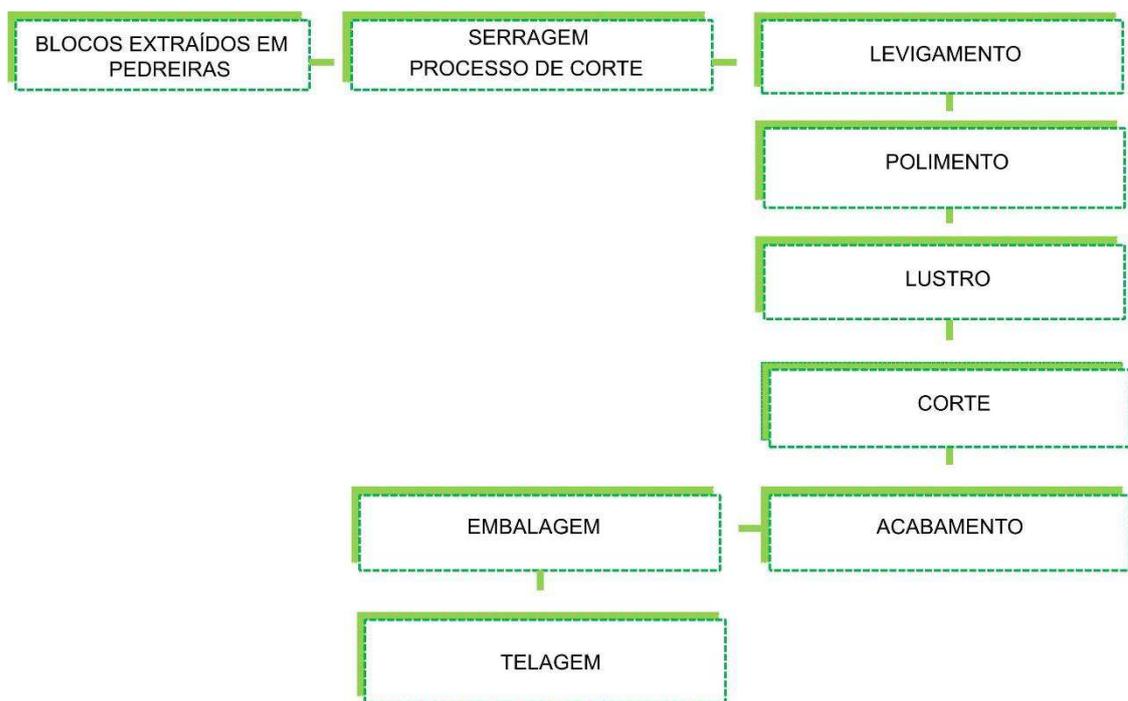


Figura 4 – Fluxograma do beneficiamento de blocos rochosos.

Após a serragem, o passo seguinte do beneficiamento é o acabamento final das chapas e outras peças, através de levigamento, polimento e lustro. O levigamento representa o desgrossamento das chapas, com a criação de superfícies planares e paralelas. O polimento produz o desbaste fino da chapa e o fechamento dos grãos minerais, criando uma superfície lisa, opaca e mais impermeável que a de uma face natural da mesma rocha. O lustro é aplicado no sentido de se imprimir brilho à superfície da chapa, produzido pelo espelhamento das faces dos cristais constituintes da rocha (Abirochas, 2010).

O levigamento, polimento e lustro são efetuados em politrizes dotadas de rebolos abrasivos, à base de carbetto de silício (SiC) e diamante, em diferentes granulometrias (mais grossos para o levigamento e cada vez mais finos para o polimento e lustro final). Os rebolos, fixados em cabeçotes rotativos, circulam sobre a superfície da chapa, utilizando-se um fluxo constante de água para eliminação de resíduos e refrigeração da face tratada.

De acordo com dados obtidos em visita à indústria de beneficiamento de rochas ornamentais, o surgimento dos resíduos se dá diariamente com o processo de corte das rochas durante o beneficiamento. Os resíduos são acumulados dentro das empresas, sendo algumas vezes doados e outras direcionados para aterros específicos das empresas, como mostra a Figura 5.



Figura 5 – Acúmulo de resíduos dentro da empresa e em aterros, de uma empresa na cidade de Campina Grande, Paraíba.

## 2.2 CAULIM

O termo caulim é utilizado para denominar a rocha que contém a caulinita e também o produto resultante de seu beneficiamento. O nome caulim deriva da palavra chinesa *kauling*, que significa cume alto. Este produto possui uma ampla área de aplicações industriais. Segundo Cabral, Filho e Araújo (2009) de acordo com suas características, pode ser utilizado como pigmento, carga e cobertura na indústria de papel, matéria prima para a indústria cerâmica (porcelana, azulejo, esmalte), matriz para catalisadores (craqueamento de petróleo e dispositivo para exaustão de gases em automóveis), isolante elétrico, agente fortalecedor de borrachas e concretos,

cobertura digestiva de remédios (fármacos). Além disso, o caulim pode ser usado na fabricação de cimento branco, pesticidas, vidros, adesivos, cosméticos e plásticos.

O uso desse insumo mineral nos diferentes ramos industriais está relacionado às suas propriedades óticas, mineralógicas e químicas. Os caulins brasileiros podem ser divididos em cinco grupos: caulins sedimentares, caulins oriundos de pegmatitos, de rochas graníticas, de rochas vulcânicas e caulins derivados de anortosito (Cabral, Filho e Araújo, 2009).

A caulinita é principal constituinte do caulim (Murray, 2007) e normalmente ocorre associada a outros minerais sob a forma de impurezas (quartzo, mica, feldspatos e óxidos de Fe e Ti), porém em muitas regiões do Brasil, os caulins se constituem de uma mistura de caulinita e haloisita (Wilson e Souza Santos, 2006). Em função de suas propriedades físicas e químicas, a caulinita pode ser usada em um grande número de aplicações industriais, dentre elas a produção de papel, borracha, tintas, fármacos e fertilizantes. A haloisita, por sua vez, apresenta um alto valor comercial na indústria de cerâmica devido ao alto brilho e translucidez que proporciona aos seus produtos (MURRAY, 2007). O Brasil é o sexto maior produtor de caulim, com aproximadamente 2,4 milhões de toneladas em 2010, cerca de 8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas (Instituto Brasileiro De Mineração, 2011). No Brasil, os principais depósitos de caulins são sedimentares e se localizam nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá; outros depósitos relativamente importantes são encontrados nos Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná, porém são caulins primários e apresentam menor qualidade industrial (Luz e Chaves, 2005).

Na região Nordeste do Brasil, as principais indústrias mineradoras de caulim estão instaladas na região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó, localizada nos municípios do Equador (RN) e Junco do Seridó (PB).

O beneficiamento inicia-se com a adição de água ao caulim bruto e a sua desagregação em um misturador. Em seguida, a polpa é transportada por gravidade para a etapa de peneiramento. Neste transporte ocorre o desaeramento, no qual são sedimentados os materiais mais grosseiros, constituídos por mica, quartzo, feldspato, entre outros. Esse material é removido manualmente, através de pás perfuradas, e depositados em terrenos da empresa (Cabral, 2009).

De acordo com Cabral (2009), na etapa de peneiramento ocorre a classificação das partículas da mistura. Essa etapa é formada por um conjunto de peneiras que

estão empilhadas em ordem crescente da abertura da malha. O material peneirado é bombeado, por gravidade, através de tubulações, para um sistema de tanques onde se inicia a fase de decantação e sedimentação.

Embora exista uma preocupação ambiental por parte das empresas e dos órgãos ambientais, a indústria do caulim ainda causa transtornos, tais como a produção excessiva de particulados gerados durante o transporte de caulim (matéria prima bruta) e produção de rejeitos (resíduos). Esses resíduos, quando secos, transformam-se em pó e, pela ação dos ventos, esse pó espalha-se pelas ruas e avenidas, poluindo o ar e comprometendo o aspecto visual do local onde a empresa atua (Silva, 2001).

Atualmente, existe uma grande preocupação por parte das indústrias com a disposição dos resíduos gerados ao longo do processo produtivo. No setor mineral não é diferente, pois este gera grande volume. Verificou-se que a indústria de beneficiamento do caulim descarta grandes volumes de resíduo constituído basicamente de caulinita, mica moscovita e quartzo, ocasionando um impacto ambiental, o que tem justificado os esforços de pesquisas para sua solução.

### 2.3 PIGMENTOS E CORANTES

A palavra pigmento é originária do latim (*pigmentum*) e denota cor. Na idade média, o termo pigmento foi também utilizado para todo tipo de extrato de plantas e vegetais, principalmente aqueles usados para colorir sendo estendida para indicar um material colorido (Heine, 1998).

De acordo com Heine (1998), pigmento significa uma substância constituída de pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado e é utilizada de acordo com suas propriedades de coloração, protetora ou magnética. Os pigmentos e corantes são incluídos no termo geral “materiais corantes”, os quais significam todos os materiais usados devido às suas propriedades colorantes. A característica que distingue os pigmentos dos corantes orgânicos solúveis é sua baixa solubilidade em solventes e aglutinantes. Os pigmentos, no setor cerâmico, são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou na coloração da massa cerâmica de grês porcelanato, em que é comum o uso do termo “corante” para designar materiais que conferem cor (Bondioli, 2000).

Os corantes são qualquer substância que com ou sem reação total ou parcial com o meio em que é adicionado, dá cor a um esmalte ou massa cerâmica, incluindo assim, tanto os pigmentos e tintas, como aqueles que reagem parcialmente com o meio (Stefani, 1997).

Um dos objetivos principais da aplicação de esmaltes cerâmicos é melhorar o aspecto estético do produto final. Nesse contexto, a cor é uma característica fundamental e, por essa razão, a maioria dos esmaltes cerâmicos contém pigmentos ou são coloridos. Dentre os métodos de coloração, o que melhor fornece uma cor estável ao produto cerâmico, por razões técnicas e/ou econômicas, é ainda o método que utiliza pigmentos introduzidos em vidrados ou massas cerâmicas (Schabbach, 2004).

Os pigmentos são classificados em orgânicos e inorgânicos; por sua vez, pode ser subdividido em dois outros: os naturais, encontrados na natureza, e os sintéticos, que são produzidos através de processos químicos (Bondioli, 2000).

Muitos dos pigmentos sintéticos foram desenvolvidos buscando melhoramentos e vantagens que se desejam alcançar com relação aos pigmentos naturais já existentes. Neste sentido, é possível encontrar uma variedade de pigmentos sintéticos baseados em óxidos de ferros, tais como o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  que apresenta cor vermelha, tamanho nanométrico (57 nm) e estabilidade térmica da ordem de  $1100^\circ\text{C}$  (Candeia, 2004). Ainda com base em óxido de ferro, podem ser encontrados pigmentos laranja de  $\text{LaFe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$  (Ln, Gd, La, Yb, Tm, Lu), com cores variando de laranja a marrom escuro e uma série imensa de outros pigmentos baseados na incorporação de íons cromóforos na rede do óxido de ferro, além da utilização de óxido de ferro para obtenção de pigmentos perolizados e da obtenção de pigmentos de óxido de ferro a partir de rejeitos, entre outros (Costa et al., 2008).

Muitos dos pigmentos sintéticos, além do efeito colorante, apresentam também propriedades especiais como o pigmento verde de  $\text{CoO-ZnO}$  com aplicação anticorrosiva,  $\text{BaTiO}_3$  dopado com níquel de cor verde com aplicação piezoelétrica,  $\text{Ca-ZrO}_2$  de cor amarela para aplicação cerâmica, uma série de pigmentos baseados em terras-raras ( $\text{Ce}_{1-(x+y)}\text{Pr}_x\text{Ln}_y\text{O}_{2-y/2}$ , Ln=La, Nd, Sm, Gd, Eu, Er e Tb), com elevada estabilidade térmica e comprovada habilidade de coloração de vidrados cerâmicos entre outros (Cunha, 2004).

O uso de pigmentos em compósitos de matriz polimérica, tal como as resinas de poliéster, os reforços mais usados são cargas: material na forma de pó ou

partículas que são misturados às resinas, como os pigmentos, alterando sua fluidez, cor, opacidade e propriedades físicas. Os compósitos são fáceis de moldar, permitem formas complexas sem emendas, podem ser moldados na cor final do produto, permitem ótimo acabamento e são leves (Teixeira, 2005).

## 2.4 RESÍDUOS

A sociedade sofre hoje um acelerado processo de transformação, apresentando consequências ambientais significativas, as quais apenas recentemente têm sido objeto de maior atenção por parte de todos, governos e sociedade em geral (Calderoni, 2003). A dificuldade da gestão de resíduos tem duas componentes: a enorme quantidade de resíduos gerados e a sua composição. A adequada gestão dos resíduos representa um dos grandes desafios atuais da humanidade.

Certamente, o aumento da quantidade de resíduos sólidos é um grave problema ambiental, pois é necessário levar em consideração que o planeta é um sistema fechado, ou seja, em que não há troca de matérias com o meio e, portanto, o resíduo é o resultado de um processo de transformação da natureza. Além disso, ao considerar a Terra como um sistema fechado, devemos perceber que os resíduos sólidos são, na realidade, ou deveriam ser considerados, as matérias-primas para produção de outros artefatos, evitando, assim, a exploração de recursos naturais, que são finitos (Ribeiro, 2011).

Os resíduos sólidos são classificados em: Resíduos Perigosos - classe I: são aqueles que podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamentos e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduos classe II – Não-perigosos.

Podem ser classificados em:

Resíduo classe II A – Não-inertes

Resíduo classe II B – Inertes

Dentre esta classificação, se encontra os resíduos estudados

A indústria é responsável por grande quantidade de resíduo como sobras de carvão mineral, refugos da indústria metalúrgica, resíduo químico, gás e fumaça lançados pelas chaminés das fábricas. O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões ao ambiente. Nele estão incluídos produtos químicos (cianureto, pesticidas, solventes), metais (mercúrio, cádmio, chumbo) e solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados. Os resíduos sólidos são amontoados e enterrados; os líquidos são despejados em rios e mares; os gases são lançados no ar (Santos, 2007).

A destinação final dos resíduos industriais é hoje uma preocupação junto às empresas, que através de rigorosa fiscalização têm obrigado as empresas a cuidados maiores com seus resíduos, durante todo o processo, desde sua correta classificação, tratamento, coleta e transporte.

#### **2.4.1 Reaproveitamento de resíduos sólidos**

O fechamento do ciclo produtivo, gerando novos produtos a partir da reciclagem de resíduos, é uma alternativa insubstituível. Assim, o desenvolvimento de tecnologias para reciclagem de resíduos ambientalmente eficientes e seguras, que resultem em produtos com desempenho técnico adequado e que sejam economicamente competitivas nos diferentes mercados é um desafio de fundamental importância (Silva, 2006).

Uma grande variedade de resíduos vem sendo utilizados em substituição aos materiais convencionais, tanto por motivos econômicos, como ambientais. Plásticos, vidros, fibras naturais, entre outros são exemplos de materiais que já estão sendo utilizados, como agregados ou misturados, na produção de materiais como o concreto, por exemplo, abrindo assim um amplo campo para o desenvolvimento de novos produtos, com características físicas e mecânicas semelhantes ou melhoradas se comparada aos materiais convencionais (Ribeiro, 2011).

Xavier et al., (2003), estudou por meio de planejamento experimental fatorial, a melhoria dos ensaios físico-mecânicos das misturas de resíduo do corte de granito na massa cerâmica vermelha moldada por prensagem. Foram preparadas misturas argilosas com vários teores de resíduo, e foram queimadas e ensaiadas. A partir do tratamento estatístico, conclui-se que o uso de 5% de resíduo a 900 °C produziu peças

cerâmicas de baixa absorção de água, menor variação das dimensões lineares e menor peso.

Menezes et al., (2005) estudaram o uso de serragem de resíduo de granito na produção de tijolos e telhas. O objetivo foi caracterizar e avaliar as possibilidades de utilização dos resíduos de serragem de granito, geradas pelas indústrias do estado da Paraíba, como alternativa para produção de produtos cerâmicos como tijolos e telhas. Os resultados mostraram que os corpos de prova produzidos de cerâmica reformulada, tinha características tecnológicas de acordo com a padronização brasileira de tijolos e telhas.

Acchar, Vieira e Hotza (2006), estudaram o comportamento de materiais argilosos com incorporação de resíduo de mármore e granito. O resíduo promoveu melhoria na absorção de água, na densidade e na resistência a flexão nas temperaturas de sinterização estudadas. Foi concluído que o resíduo, em até 50% em massa, pode ser incorporado em materiais argilosos, tendo como exemplo, as pesquisas realizadas por Sales (2012), utilizando os mesmo resíduos de granito, mármore e caulim, incorporando resina de poliéster como matriz, originando os compósitos.

## 2.5 COMPÓSITOS

Neto e Pardini (2006) relatam que desde a antiguidade, os povos primitivos criaram os primeiros compósitos com a mistura de argila e bambu. Havendo nas últimas décadas uma grande ênfase na utilização destes compósitos.

Classificações são referidas ao material compósito, uma delas qualificando o compósito em função da matriz: polimérica, metálica e cerâmica, de acordo com a Figura 6. Os materiais termorrígidos e termoplásticos, são variações do compósito de matriz polimérica, tendo a principal diferença no comportamento destes materiais quando aquecidos: os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes devido às suas características de fluidez quando aquecidos e depois se solidificarem quando há um decréscimo da temperatura (Canevarolo, 2006), o mesmo não ocorrendo com os termorrígidos.



Figura 6 – Classificação dos materiais compósitos quanto à matriz

Outra classificação, em termos da morfologia de seus agentes de reforço, define o material compósito como: particulado, estrutural e fibroso.

- Fibrosos: As fibras podem ser contínuas ou curtas (telhas de fibra vegetal).
- Particulados: Partículas dispersas como reforço ou na matriz (concreto, rochas artificiais).
- Estrutural: Mistura de dois ou mais componentes em forma de fibras ou partículas, ou os dois ao mesmo tempo (MDF) (Canevarolo, 2006).

Os compósitos reforçados com partículas apresentam, em sua maioria, uma fase particulada mais dura e mais rígida do que a matriz. As partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração de carga.

As cargas particuladas podem ser definidas como materiais sólidos que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para reduzir custos e/ou alterar as suas propriedades físicas e/ou mecânicas (Lima, 2007).

Alguns materiais poliméricos com adição de enchimentos são, na realidade, compósitos reforçados com partículas. Os enchimentos modificam as propriedades do material e/ou substituem parte do volume do polímero por um material mais barato, desta forma, a escolha do tipo de reforço é importante devido ao grande impacto nas propriedades finais do compósito (Santos, 2007).

As cargas tendem a aumentar a viscosidade da resina e geralmente são misturadas a ela junto com corantes e pigmentos. Outra utilidade das cargas é o fato de que, em quantidades adequadas, podem reduzir os efeitos da contração das resinas durante a cura (Rabello, 2000).

Dentre as cargas não reforçantes, as mais utilizadas são as de origem mineral, pois as mesmas se incorporam à resina, proporcionando compatibilidade entre as características buscadas e o custo. As cargas minerais são usadas, principalmente,

para substituir parte da resina e do reforço e, assim, reduzir o custo do produto final (Santos, 2007).

As propriedades mecânicas do material final são definidas pela interface, região onde ocorrem mudanças de propriedades dos materiais como, concentração de um elemento, estrutura cristalina, módulo de elasticidade, densidade, e é responsável pela transferência e adesão de carga entre a matriz e o reforço. Essa adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como as conformações moleculares e constituição química da matriz, onde caso não seja perfeita, surgirão vazios inevitáveis na região interfacial, tornando o material frágil (Rabello, 2007).

### **2.5.1 Compósitos de matriz polimérica**

De acordo com Santos (2006), as resinas termorrígidas mais usadas e mais baratas são os poliésteres, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas, as quais são usadas principalmente para compor compósitos reforçados com fibras de vidro. As resinas epóxi são mais caras e, além das aplicações estruturais, são utilizadas em aplicações aeroespaciais por possuírem melhores propriedades mecânicas e melhores resistências à umidade do que os poliésteres, poliuretanos e as resinas vinílicas. Em aplicações de altas temperaturas, são empregadas as resinas poliamidas, que apresenta limite superior de temperatura para utilização em regime contínuo e aproximadamente 230 °C.

Entre as resinas de poliéster insaturadas, a linha de resina sustentável tem se destacado. O nome resina sustentável deriva da utilização de matérias primas de fontes renováveis – vegetal e resinas termoplásticas recicladas de pós consumo em sua fabricação; apresenta base ortoftálica, tereftálica, dicitlopentadieno (DCPD) e isoftálicas e é utilizada em materiais compósitos (Sanchez, Cavani, Leal, 2010).

Dentre os processos de fabricação utilizados para obtenção de compósitos reforçados com resina termofixa e resíduos particulados, o que define a técnica que deve ser empregada na moldagem do compósito é a disponibilidade de materiais, recursos e mão de obra qualificada sendo que a mais utilizada é o processo de prensagem a quente, baseado na aglomeração e compactação de partículas, em que a fase matriz e reforço são submetidas a altas temperaturas e pressão simultaneamente (Savastan & Santos, 2010).

Os compósitos de matriz polimérica por apresentarem boas propriedades mecânicas específicas, aliadas ao baixo custo relativo de fabricação são competitivos dentro do mercado, substituindo materiais convencionais, tais como madeira e metal. O uso de materiais compósitos poliméricos tem crescido continuamente desde que a tecnologia foi introduzida no século XX, na década de 60. Produtos como banheiras, partes automotivas e tanques de estocagem podem ser citados como exemplos de peças manufaturadas em compósitos de matriz polimérica (Martins, 2008).

O poliéster reforçado com fibras de vidro (PRFV) é um compósito polimérico que pode ser conformado por diversos processos de fabricação, originando resíduos com composições diferentes. Estima-se que na indústria de compósitos poliméricos de matriz termofixa são geradas, aproximadamente, dez mil toneladas de resíduos sólidos por ano no Brasil (Pinto, 2002).

### **2.5.2 Compósitos com carga particulada - Rochas artificiais**

A rocha artificial comumente conhecida como rocha industrializada ou rocha composta, é produzida por 95% de agregados naturais, ou seja, é considerado praticamente um material natural. Os agregados que compõe a rocha artificial podem ser constituídos por – partículas de mármore, granito triturado, areia de quartzo, cristais de vidro como sílica ou óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e demais compostos – que são misturados juntamente com agentes aglutinantes, como a resina de poliéster, por exemplo, que dependendo do agregado principal origina-se o tipo de rocha artificial. Dentre os tipos de Rocha artificial, podemos destacar três linhas de produção, a realizada através de partículas de mármore e resina de poliéster, conhecida como “mármore composto”, a de produção à base de cristais de vidro, conhecida como “superfície cristalizada de vidro”, a produção realizada por agregados de quartzo e granito triturado, conhecida como “superfície de quartzo” (Ribeiro, 2011).

Segundo Sánchez (2009), o Silestone<sup>®</sup>, compósito industrializado, é um exemplo de uma rocha artificial especialmente aplicada na decoração, é uma pedra artificial especialmente aplicada para a produção de bancadas de cozinha, placas, banheiros, mesas, e também pode ser usado em pisos, escadas ou similares.

A fabricante deste produto é a Cosentino AS, situada no município de Macael na região de Almanzora, Almería, Espanha. Trata-se de um grupo de caráter familiar e inteiramente da capital espanhola, com a fabricação, produção e difusão de centros

de gestão em todo o mundo. Sendo líder mundial na produção de superfícies de quartzo, o Silestone® é seu principal produto (Sanchéz, 2009).

De acordo com sua patente (Publicação nº PT-2187313), Silestone® é feita com base nos seguintes materiais:

- Resina de poliéster insaturada, entrando em uma taxa de 7% a 14% da massa total.
- Sílica micronizada com um tamanho de partícula inferior a 60 µm, entrando em uma porcentagem de 21% a 24% da massa total.
- Sílica de 0,1-0,3 mm, entrando com um percentual de 10% para 32% a massa total.
- Sílica de 0,3-0,8 mm, entrando com um percentual de 58,7% da massa total.
- Sílica de 1,0 a 2,5 mm, entrando em uma taxa de 40% em massa total.
- Cristais transparentes e coloridos com tamanhos de partículas entre 0,1 mm a 6,0 mm, em diferentes porcentagens de massa.
- Espelho de vidro com tamanhos de partículas entre 0,1 mm a 6,0 mm em diferentes porcentagens em massa.
- Granito triturado, também em diferentes granulometrias e percentuais.
- Quartzo em diferentes granulometrias e percentuais.
- Ferro-silício em diferentes granulometrias e percentuais.

Além disso, o produto fabricado suporta muitos tipos diferentes de materiais como plásticos, mármore, metal ou similares.

A diversidade de cores como mostra a Figura 7, é conseguida através de corantes e pigmentos, principalmente óxidos inorgânicos (ferro ou similar), entrando em uma taxa de 4,0 % sobre o peso da resina (Sanchéz, 2009).



Figura 7 - Material Silestone® (www.cosentinogroup.net, 2010)

Sales (2012) como exemplo de Rocha artificial, desenvolveu um compósito de matriz de poliéster, incorporando resíduos de granito, mármore e caulim a uma resina de poliéster ortoftálica.

### 2.5.3 Matriz de poliéster insaturado

Resultantes da condensação de ácidos orgânicos dicarboxílicos com glicóis, os poliésteres constituem uma família de polímeros que podem ser classificadas como resinas saturadas ou insaturadas, dependendo especificamente dos constituintes utilizados, se um ou ambos constituintes principais são insaturados a resina resultante é insaturada. Segundo Levy Neto e Pardini (2006), a reação de síntese da resina poliéster é uma reação de polimerização por condensação em etapas, formando um éster e água.

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

Diluentes reativos, como o estireno, ocorrem na proporção de 35 a 45% em massa, permitindo controle da viscosidade, redução de custo e conferem maior

molhabilidade à carga (Levy Neto e Pardini, 2006). Um estudo indica que a adição de estireno causa, sob condições idênticas de polimerização (3% MEKP e temperatura de cura de 50°C), um acréscimo significativo na massa molecular média MW e uma leve redução na densidade.

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

Segundo Sales (2012), para o desenvolvimento de um compósito de matriz de poliéster insaturado, é preciso a geração de composições iniciais para a obtenção de uma composição ideal padrão. Sales (2012), formulou 36 (trinta e seis) composições variando-se a quantidade de resina e resíduo. De acordo com a quantidade de resina (40, 45 e 50 mL) foram formados três grupos, que tiveram as massas dos resíduos variando entre 90, 100, 110 e 120 g, utilizando-se tempo de processamento de 40, 50 e 60 min, sendo escolhidas posteriormente, 12 composições com tempo de processamento de 60 min por apresentarem melhor aspecto visual. A composição que apresentou melhores resultados nos ensaios físicos-mecânicos foi a de 45 mL de resina, e variação de quantidade de resíduos. Os compósitos de forma geral tiveram resistências mecânicas aumentadas com o aumento de percentual de resíduos, tornando viável o uso de matriz polimérica às partículas residuais.

## **CAPÍTULO III**

### **Materiais e Métodos**

---

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Resíduo de caulim - Cedidos pela empresa Armil, localizada no município de Equador, Rio Grande do Norte, e chegaram ensacadas em papel kraft e beneficiados em peneira ABNT nº 200, de abertura 0,74 mm.

Resíduos de granito e mármore - Foram cedidos em forma de retrazos (pedaços médios) pela empresa Oficina do Granito, localizada no município de Cabedelo, Paraíba (Figura 8).



Figura 8 – Resíduos de caulim (a), granito (b) e mármore (c) após beneficiamento em laboratório

Pigmentos - Foram utilizados pigmentos em pó da marca Dura Cor (Figura 10), à base de óxidos de ferro e isentos de metais pesados nas cores azul, vermelho e verde adquiridos no comércio local. E pigmentos em gel (Figura 11), também conhecidos por pasta de poliéster que é fabricado a partir de resinas de poliéster não reativas e isento de Monômero de Estireno, sendo formulada com pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, da marca Redelease adquiridas pelo site: ([www.redelease.com.br](http://www.redelease.com.br)).



Figura 9 – Pigmentos em pó utilizados nas composições



Figura 10 – Pigmentos em gel utilizados nas composições

Resina - A resina de poliéster ortoftálica UCEFLEX UC 2636 foi doada da empresa Elekeiroz, localizada em Várzea Paulista, São Paulo. A resina chegou devidamente preparada sob o código BP 290, necessitando apenas ser incorporada aos resíduos. O preparo foi feito seguindo as normas do fabricante.

Silano - A solução etanólica de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano hidrolizado foi cedida pela Empresa Maquira Indústria de produtos Odontológicos LTDA, localizada na cidade de Maringá, Paraná. O silano é usado como agente de união química em processos de adesão e cimentação de peças em cerâmica, cerômero, resina laboratorial e pinos de fibra de vidro ([www.maquira.com.br](http://www.maquira.com.br), 2010).

Silicone e vaselina - Para desmolde das placas foi utilizado silicone automotivo da marca Carnu, e vaselina líquida da Drogaria Minas-Brasil, adquiridos no comércio local, Campina Grande, Paraíba.

Catalisador – O peróxido orgânico perbenzoato de terc-butila foi doado pela empresa Polinox do Brasil, localizada na cidade Itupeva – São Paulo. Este catalisador é um iniciador de cura para processos de prensagem a quente em molde fechado (Mendonça, 2005).

### 3.2 METODOLOGIA

A metodologia proposta para desenvolvimento desta pesquisa foi realizada em três etapas. Na primeira, os materiais foram beneficiados e caracterizados, na segunda foi feita a formulação e conformação dos corpos de prova pelo processo de prensagem. Na terceira e última, foram realizados os ensaios tecnológicos segundo a Norma da ABNT (NBR 13818/ 1997) e ASTM (D256) como mostra a Figura 11.

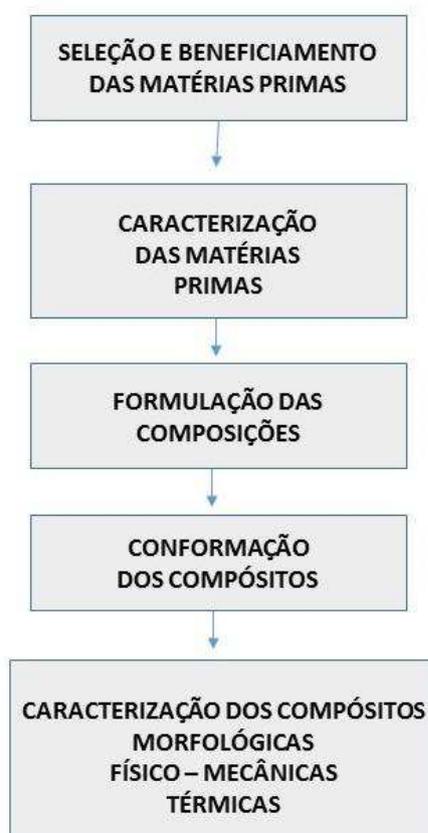


Figura 11 – Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.

### 3.2.1 BENEFICIAMENTO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA PESQUISA

Para o beneficiamento das pedras de mármore e granito, estes materiais foram submetidos à moagem a seco, em moinho de galgas, no Laboratório de Solos da Unidade Acadêmica de Engenharia Civil (UAEC) e no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa), ambos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), conforme mostram as Figura 12 e passados em peneira de 0,074 mm (ABNT nº 200).



Figura 12 – (a) Colocação do resíduo de mármore no moinho (b) Resíduo de granito no moinho

Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: Fluorescência de raios-X, Difração de raios-X (DRX), Análise Granulométrica a Laser, Análise de distribuição de partículas, Análise Termogravimétrica (TG/DTG). Todas as análises foram realizadas em Laboratórios de Caracterização da UAEMa/UFCG.

Difração de Raios-X (DRX) - O ensaio foi realizado no equipamento Shimadzu modelo DRX 6000, com radiação Cu, entre ângulos  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Teve por finalidade identificar composições das fases cristalinas dos materiais cerâmicos estudados.

Fluorescência de Raios-X – Visando obter a composição em óxidos dos materiais estudados, foi utilizado equipamento Shimadzu X-Ray Fluorecence Spectrometer, modelo EDX – 700/800/900 series, pelo método da pastilha. Foram obtidas as

determinações dos seguintes óxidos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, entre outros. As perdas ao fogo destes materiais foram obtidas utilizando as curvas da TGA.

Análise Granulométrica a Laser - A distribuição granulométrica das matérias primas em pó (resíduos), foi realizada no equipamento, CILAS 1064 com faixa 0.04 µm – 500.00 µm / 100 Classes e para os pigmentos em pó, no analisador de distribuição do tamanho de partículas, HORIBA SCIENTIFIC NANO PARTICLE ANALYZER SZ - 100, do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da UAEMa/UFCG.

Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) – Esta técnica foi utilizada com a finalidade de observar o comportamento térmico dos materiais. As curvas TG/DTG foram obtidas com utilização de massa de 3,2 ± 0,5 mg, sendo acondicionadas em cadinhos de alumina, com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, numa faixa de temperatura ambiente a 1000 °C, e utilizou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Para este ensaio foi utilizado o equipamento DTG – 60H Simultaneous Apparatus Shimadzu, do Laboratório de Termoanálises da UAEMa/UFCG.

### **3.2.2 Formulações dos Compósitos**

Para formulação dos compósitos, foram utilizados os resíduos de caulim, mármore e granito em proporções iguais de acordo com pesquisas realizadas por Sales (2012), juntamente com 5 g de pigmento em pó e 2g de pigmento em gel, e a resina preparada previamente. No preparo da resina foi acrescentado o catalisador peróxido orgânico (perbenzoato terc-butilico), com porcentagem de 2% sobre o peso da resina.

Em seguida, foram misturados manualmente os resíduos secos, e acrescentado a estes, o silano 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, na proporção de 0,6% em peso da resina, por aproximadamente 5 min até se obter uma massa homogênea (Figura 13).



Figura 13 – Mistura dos resíduos e resina

Para todos os componentes e formulações das composições, foram calculadas as quantidades em massa e a porcentagem equivalente, de acordo com os valores cedidos em boletim técnico dos materiais, tomando como base a densidade de cada um deles. Nos Quadros 1 e 2 estão expostas as referidas quantidades dos materiais das composições com o uso dos pigmentos em pó e em gel.

Quadro 1 – Quantidades dos materiais das composições com o uso do pigmento em pó

<b>RESÍDUOS</b> <b>(g - %)</b>	<b>CATALISADOR</b> <b>(g - %)</b>	<b>RESINA</b> <b>(g - %)</b>	<b>SILANO</b> <b>(g - %)</b>	<b>PIG PÓ</b> <b>(g - %)</b>
90 - 55,7	10,4 - 6,4	51,7 - 32	4,34 - 2,7	5,0 - 3,0
100 - 58,3	10,4 - 6,0	51,7 - 30,2	4,34 - 2,5	5,0 - 2,9
110 - 60,6	10,4 - 5,7	51,7 - 28,5	4,34 - 2,4	5,0 - 2,8

Quadro 2 – Quantidades dos materiais das composições com o uso do pigmento em gel

<b>RESÍDUOS</b> <b>(g - %)</b>	<b>CATALISADOR</b> <b>(g - %)</b>	<b>RESINA</b> <b>(g - %)</b>	<b>SILANO</b> <b>(g - %)</b>	<b>PIG GEL</b> <b>(g - %)</b>
90 - 56,8	10,4 - 6,6	51,7 - 32,6	4,34 - 2,7	2,0 - 1,2
100 - 59,3	10,4 - 6,2	51,7 - 30,7	4,34 - 2,6	2,0 - 1,2
110 - 61,6	10,4 - 5,8	51,7 - 29,0	4,34 - 2,4	2,0 - 1,1

Foram formuladas, inicialmente, 10 (dez) composições variando-se a quantidade de resina e resíduo. De acordo com a quantidade de resina (45 mL) e o tipo de pigmento (Pó e gel). Foram formados dois grupos, que tiveram as massas dos resíduos variando entre 90, 100 e 110 g, baseado em composições estudadas e elaboradas segundo Sales (2012), utilizou-se tempo de processamento de 60 min.

Foram escolhidas 3 composições para cada grupo de acordo com o tipo de pigmento utilizado, conforme nomenclatura apresentada no Quadro 3 abaixo. Por exemplo, **P45R9T60** significa: **P45**, amostra com 45 mL de resina, **R9**, resíduo de 90 g, **T60**, tempo de 60 min e pigmento em pó. **G45R9T60** significa: **G45**, amostra com 45 mL de resina, **R9**, resíduo de 90g, **T60**, tempo de 60 min e pigmento em gel, conforme Quadro 3.

Quadro 3 – Nomenclatura utilizada para as amostras estudadas.

GRUPOS	NOMENCLATURA	COMPOSIÇÃO (RESINA / RESÍDUOS/ 60min)
<b>P (Pigmento em pó)</b>	P45R9T60	45 mL / 90g
	P45R10T60	45 mL / 100g
	P45R11T60	45 mL / 110g
<b>G (Pigmento em gel)</b>	G45R9T60	45 mL / 90g
	G45R10T60	45 mL / 100g
	G45R11T60	45 mL / 110g

### 3.2.3 Conformações das Placas

Para a conformação das placas resina/resíduos foi utilizado um molde de ferro, com dois compartimentos, com dimensões de 100 x 100 x 10 mm (Figura 14).



Figura 14 – Molde de ferro com divisão das placas e deposição da massa cerâmica.

Inicialmente foi aplicado desmoldante — silicone líquido — no molde. Após a deposição da massa no molde, foi efetivada a prensagem a quente em prensa hidráulica, marca SOMAR, com carga de 14 toneladas e temperatura de 85°C (Figura 15).



Figura 15 – Prensa hidráulica SOMAR para conformação dos compósitos.

Após a prensagem, os compósitos foram cortados com serra circular de bancada, para preparação dos corpos de prova, e posterior realização dos ensaios físico-mecânicos. De cada placa resultaram 05 (cinco) corpos de prova (Figura 16) medindo 100 x 20 x 10 mm, segundo a Norma da ABNT (NBR 13818/ 1997).

A confecção das placas foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande e o corte das placas foi realizado na Marmoraria Jr Mármore e Granito, situada no bairro do Velame, Campina Grande, PB.



Figura 16 – Compósitos sem pigmentos, cortados em forma prismática

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Microscopia Ótica (MO) – As amostras foram observadas em um microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX51, com ampliação de 50x, motorizado e controlado por software do Laboratório de Materiais e Estruturas Ativas – “Estruturas inteligentes”, LAMMEA/UFCG.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu SSX-550, Superscan, com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 10.000KV. Os corpos de prova foram recobertos com uma camada condutora eletrônica (recobrimento em ouro). Todo o procedimento de caracterização microestrutural foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMA/UFCG.

Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) – Esta técnica foi utilizada com a finalidade de observar o comportamento térmico dos materiais. As curvas TG/DTG foram obtidas com utilização de massa de  $3,2 \pm 0,5$  mg, sendo acondicionadas em cadinhos de alumina, com razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura ambiente a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , e utilizou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para este ensaio foi utilizado o equipamento DTG – 60H Simultaneous Apparatus Shimadzu, do Laboratório de Análise Térmica da UAEMa/UFCG.

### 3.4 ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram também caracterizados junto aos ensaios físico-mecânicos, seguindo as Normas ABNT (NBR 13818) e ASTM (D256) como citados abaixo:

Absorção de água (AA) – É o valor em porcentagem, da massa de água absorvida pelos corpos de prova (Figura 17).



Figura 17 – Imersão dos compósitos.

O valor de absorção da água, em percentual mássico, foi obtido através da Equação 1.

$$AA(\%) = \frac{Mu - Mq}{Mq} \times 100 \quad (1)$$

Em que: *AA* é a absorção de água em percentagem; *Mu* é a massa do corpo de prova saturado em água; *Mq* é a massa do corpo de prova seco. Após o cálculo da absorção de água de cada corpo de prova, foi tirada a média aritmética dos valores para cada grupo.

Porosidade aparente (PA) - O cálculo da porosidade aparente fornece o percentual do volume de poros abertos, em relação ao seu volume total.

De posse dos três valores, *Mu*, *Mq* e massa do corpo imerso (*Mi*), foi utilizada a Equação 2, para a obtenção do valor, em percentual, da porosidade aparente.

$$PA(\%) = \frac{(Mu - Mq)}{Mu - Mi} \times 100 \quad (2)$$

Sendo *PA* o valor calculado da porosidade aparente e *Mi*, a massa do corpo de prova imerso em água.

Massa específica aparente (MEA) - A massa específica aparente (*MEA*) é a razão entre massa do corpo de prova seco e seu volume ou ainda a razão entre o peso seco e a diferença entre o peso saturado e o peso imerso, como mostra a Equação 3:

$$MEA(\text{g/cm}^3) = \frac{Mq}{Mu - Mi} \times 100 \quad (3)$$

Expansão por umidade – A expansão por umidade é um dos fenômenos que acarretam a dilatação do volume dos produtos em virtude da porosidade, com o passar do tempo. Segundo anexo J da norma NBR 13818 (ABNT, 1997a), os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C durante 24 h, para eliminação da umidade natural, anotando-se o comprimento inicial (*l<sub>0</sub>*) de cada corpo de prova. Em seguida, foram submersos em água fervente durante 24 h, mantendo, no mínimo, 5 cm de coluna de água acima dos corpos de prova e evitando que estes entrem em contato entre si ou

com as paredes do recipiente. Logo após, foram retirados e deixados atingir o equilíbrio térmico e, em seguida, foram medidos após 3 h e registradas as medições, sendo calculados desta forma os valores de contração e expansão em relação ao comprimento inicial ( $l_0$ ) como descrito na Equação 4.

$$EU = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 1000 \quad (4)$$

Tensão de ruptura a flexão em três pontos (TRF) - A tensão de ruptura refere-se à resistência do material à flexão simples pelo método dos três pontos, segundo o método proposto por VICAT. Para a medida desta propriedade, foi utilizada uma máquina EMIC – Linha DI (Figura 18).



Figura 18 – Ensaio de flexão em três pontos.

Para obtenção dos resultados foram realizados ensaios em cinco corpos de prova, sendo que o valor final foi dado pela média aritmética desses valores segundo a Norma da ABNT (NBR 13818/ 1997), como mostra a Equação 5.

$$TRF(\text{kgf/cm}^2) = \frac{3PL}{bh^2} \quad (5)$$

Em que: TRF é a tensão de ruptura a flexão;  $P$  é a carga atingida no momento da ruptura (N);  $L$  é a distância entre os apoios (mm);  $b$  é a largura do corpo de prova (mm) e  $h$  a altura do corpo de prova.

Dureza segundo escala de Mohs – Este ensaio determina os riscos visíveis devido à aplicação dos minerais, fornecendo o índice da dureza da placa. Os corpos de prova foram colocados em uma superfície rígida. Com a mão, é riscada a superfície de ensaio com um canto vivo, obtido pela quebra do mineral requerido, aplicando um esforço uniforme, de modo que no fim do ensaio o canto esteja em contato com a superfície. Este procedimento foi repetido 4 vezes, verificando-se a presença de riscos sobre o revestimento, como indica o anexo V da norma NBR 13818 (ABNT, 1997a). Para cada corpo de prova é anotado o mineral com a mais alta dureza de Mohs, verificando a facilidade de um material ser riscado ou não por minerais padronizados. Essa escala apresenta 10 minerais enumerados em ordem crescente de dureza (Nunes, 2009).

Resistência ao impacto Izod – O ensaio de impacto (ASTM D 256), esquematizado na Figura 19, foi realizado à temperatura ambiente em equipamento CEAST Resil. Durante o ensaio a energia absorvida por um pêndulo que impacta o corpo de prova não entalhado de forma repentina e brusca registrada.

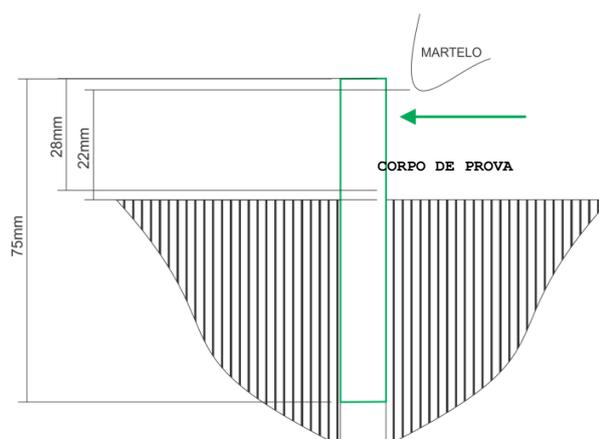


Figura 19 – Esquema do ensaio de impacto (ASTM (D256), 1993)

Resistência ao ataque químico – O ensaio de resistência ao ataque químico consiste em identificar qualquer alteração na superfície do corpo de prova ao ser colocado em contato com reagentes químicos.

Os corpos de prova foram secos em estufa à temperatura de  $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , deixando-se em seguida atingir a temperatura ambiente. Foram mergulhados a uma profundidade de  $(25 \pm 2)$  mm e estarem totalmente imersos nas soluções e o recipiente foi coberto para reduzir a evaporação mantendo por 24h para o ácido láctico e hipoclorito de sódio e 96 dias para o ácido clorídrico, de acordo com o anexo H da norma NBR 13818 (ABNT, 1997a).

Os corpos de prova foram examinados visualmente, em seguida sendo realizado a microscopia ótica (MO) procurando identificar de forma detalhada qualquer alteração na superfície.

## **CAPÍTULO IV**

### **Resultados e Discussão**

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterizações das matérias primas

#### 4.1.1 Composição Química por fluorescência de raios-X

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da composição química e cálculo da perda ao fogo dos resíduos de caulim, mármore, granito, pigmentos em pó e da placa de silestone.

Tabela 1 - Composição química dos resíduos de beneficiamento do caulim, mármore, granito, corante em pó e do silestone.

AMOSTRA DOS RESÍDUOS	DETERMINAÇÕES%									Outros Óxidos
	PF*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Caulim	1,5	52,2	39,9	0,5	3,0	----	1,2	----	----	0,3
Granito	18,0	28,3	9,3	5,5	2,8	30,2	3,1	0,9	----	1,8
Mármore	44,0	20,0	0,4	0,3	0,1	41,0	12,0	----	----	----
Pigmento (pó) azul	63,0	6,9	-----	-----	1,1	67,7	22,7	----	-----	1,6
Pigmento (pó) verde	68,0	6,4	-----	7,1	-----	64,2	21,1	-----	-----	1,2
Pigmento (pó) vermelho	80,0	45,8	16,3	22,6	3,5	8,4	----	1,2	----	1,9
Silestone	27,0	66,0	2,3	0,6	0,1	1,5	0,3	1,6	0,7	0,3

\*Perda ao Fogo à temperatura de 1000 °C (TG/DTG)

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que o resíduo de caulim apresenta alto teor de óxido de silício, SiO<sub>2</sub>, (52,2%) e óxido de alumínio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (39,9%), que são provenientes da sílica livre e combinada. O óxido de potássio, (K<sub>2</sub>O) e o óxido de magnésio, (MgO) são provenientes da mica. O percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no caulim foi de 0,5%, o que permite a utilização do mesmo como matéria prima para revestimentos.

Estes resultados corroboram com os obtidos por Silva, Vidal e Pereira (2001), que foram de 0,2 a 1,0% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Na análise química do mármore, observa-se a presença significativa do óxido de cálcio,  $\text{CaO}$  (41,0%), já considerando a perda ao fogo de 44,0%. Para o mármore, a PF é alta, sendo superior a 25,0% e caracterizado pela presença de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , oriundas das rochas carbonáticas. Segundo Mello (2006), é viável apenas uma quantidade limitada de 16,0% em massas cerâmicas, devido à queda de desempenho com a sua adição, comprometendo o aspecto superficial.

Para o resíduo de granito observa-se a presença em maior quantidade de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) com 30,2% e ainda a presença de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com 28,3%, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 9,3% e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 5,5%, que corroboram com os dados de Ribeiro (2007), indicando que o granito analisado é proveniente de rochas silicáticas sobretudo pelos altos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O pigmento em pó vermelho apresentou uma maior quantidade de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com 45,8% e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 22,6%, seguidos de 16,3% de ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 8,4% de  $\text{CaO}$ . Já o pigmento verde apresentou uma ausência em alguns óxidos, apresentando uma quantidade menor de óxido de ferro, de 6,4 e uma maior para o óxido de cálcio, 64,2.

O silestone apresentou maior percentual de  $\text{SiO}_2$  (66,0%) e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,3%). Os demais componentes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  apresentaram valores inferiores a 2,0%.

#### 4.1.2 Difração de Raios-X

As Figuras 20 a 26 apresentam os difratogramas de raios-X dos resíduos de caulim, mármore, granito, pigmentos em pó e da placa de silestone.

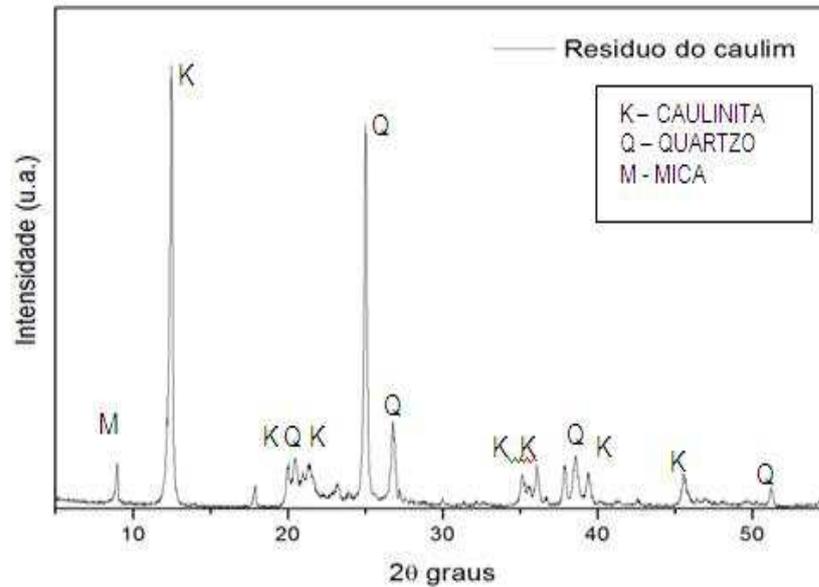


Figura 20 – Difratoograma de raios-X do resíduo de caulim (Sales, 2012)

Na Figura 20, verifica-se que o resíduo de caulim apresentou as seguintes fases mineralógicas: caulinita, caracterizada por picos com distâncias interlamelares de 7,07 e 3,56 Å; quartzo, caracterizado pelas distâncias de 4,22 e 3,32Å; e mica, com 10,0 Å, valores que corroboram os fornecidos por SILVA, VIDAL e PEREIRA (2001).

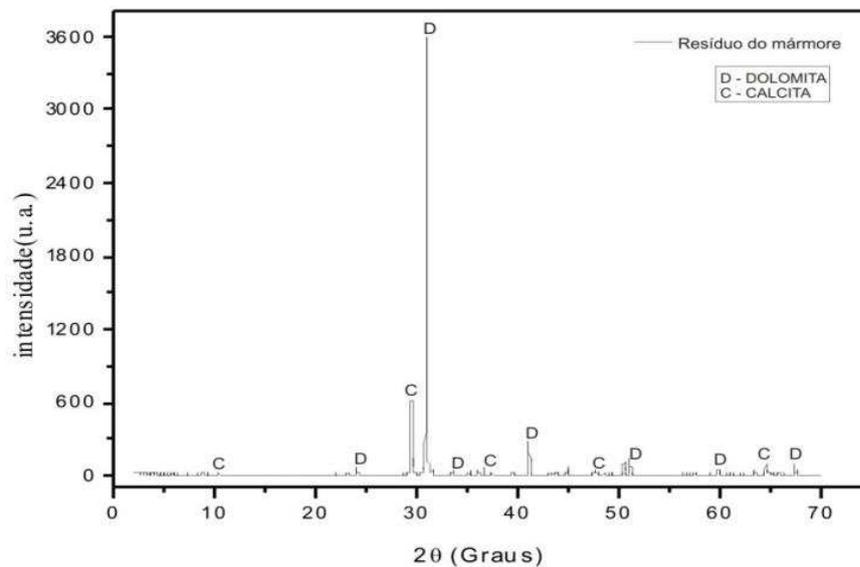


Figura 21 – Difratoograma de raios-X do resíduo de mármore (Sales, 2012)

No difratograma do resíduo de mármore, observa-se que os picos cristalinos predominantes são da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e da dolomita ( $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ), característicos

de rochas carbonáticas. Este resultado está em consonância com os obtidos por Rêgo (2005), em que o resíduo apresenta composição característica de um mármore dolomítico.

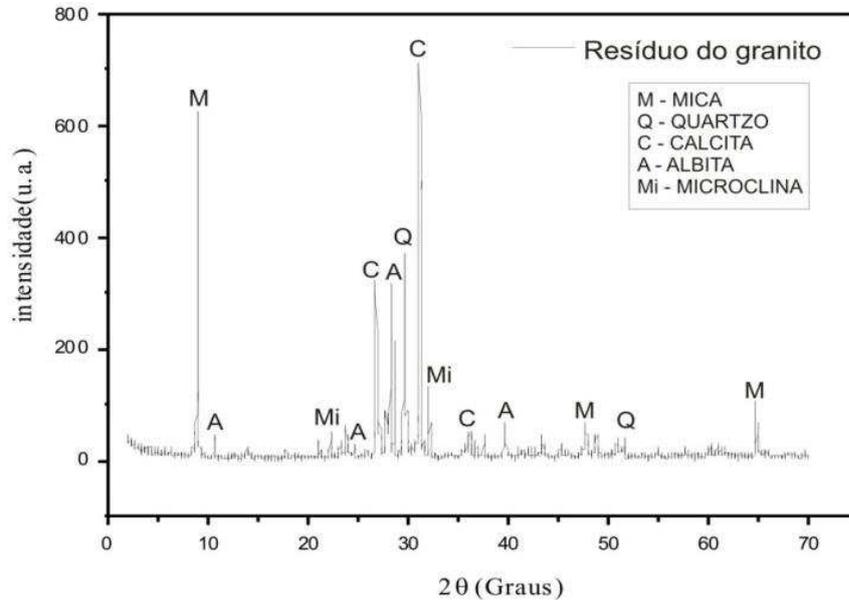


Figura 22 - Difratograma de raios-X do resíduo de granito (Sales, 2012)

Para o resíduo de granito, a principal fase cristalina encontrada foi o carbonato de cálcio, correspondente à calcita, seguida do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). O resíduo também apresenta picos de difração correspondente à mica, microclina e albita. A microclina corresponde ao feldspato.

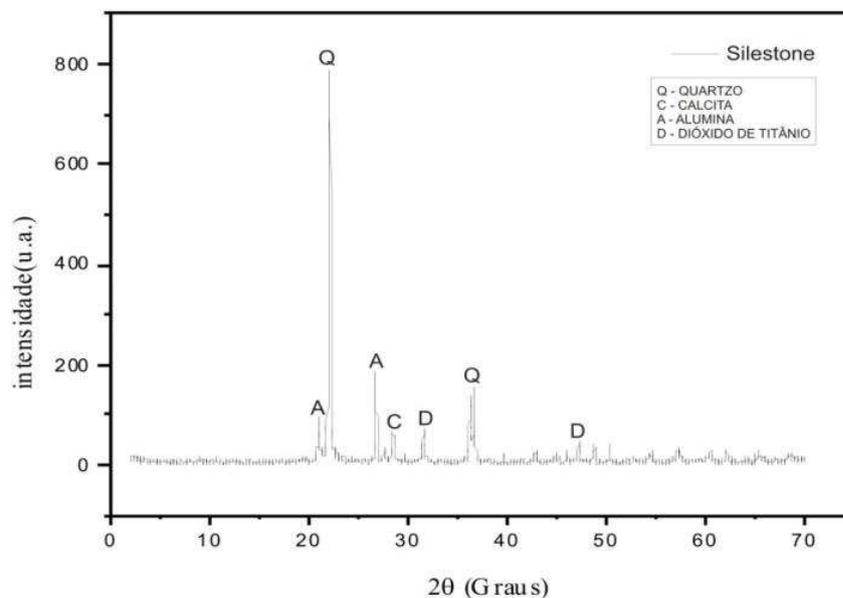


Figura 23 - Difratograma de raios-X do silestone (Sales, 2012)

O difratograma do Silestone apresenta um pico de alta intensidade, com distância interplanar de 3,33 Å para um ângulo de 23,73°, referente ao quartzo. O material ainda apresentou picos correspondentes à calcita e alumina.

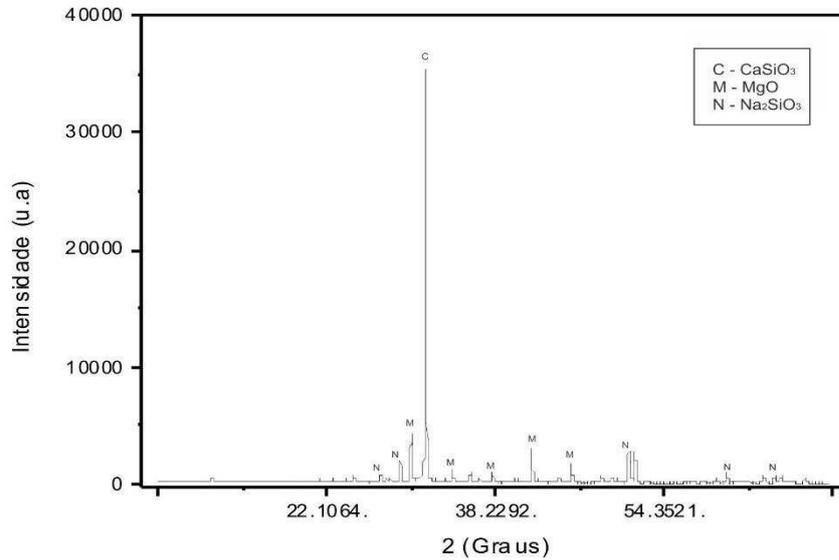


Figura 24 - Difratograma de raios-X do pigmento em pó azul

Para o pigmento azul, o difratograma apresentou um pico de grande intensidade para o silicato de cálcio (CaSiO<sub>3</sub>), seguidas do óxido de magnésio (MgO) e picos de pequenas intensidades do óxido de silício na forma de íons de silício, e silicato de cobre (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>).

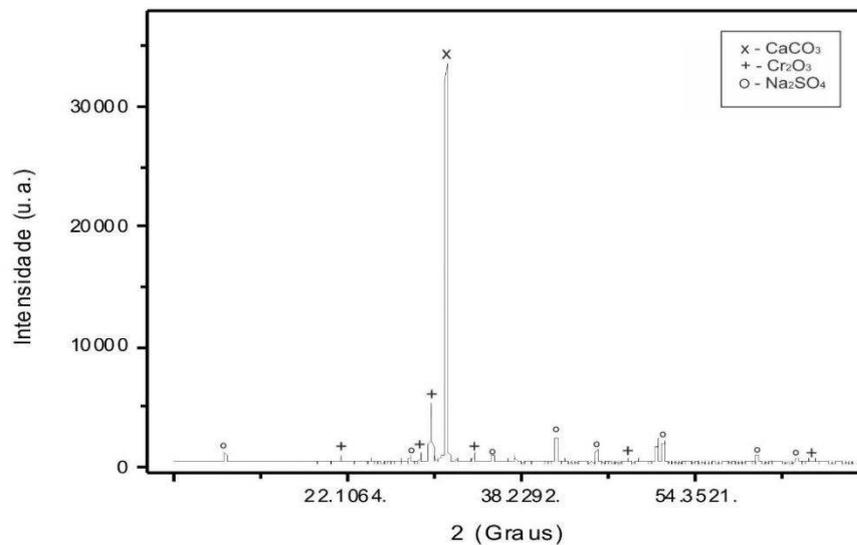


Figura 25 - Difratograma de raios-X do pigmento em pó verde

O difratograma do pigmento verde apresenta um pico de intensidade maior para o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), seguidas do óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e picos de pequena intensidade do óxido de silício na forma predominantemente amorfa, com pequena contaminação por sulfato de sódio  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ . Nota-se que tanto o óxido de cromo III como o carbonato de cálcio estão isentos de impurezas, corroborando com os resultados obtidos por Della, Jukes, Kuhn, Hiella & Hotza (2005).

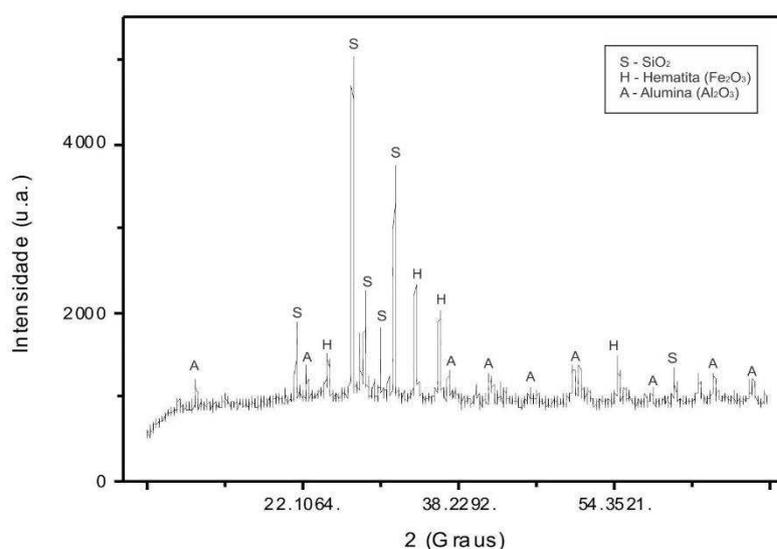
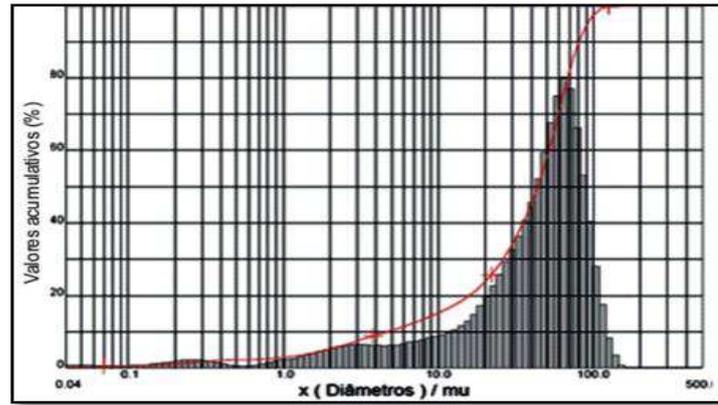


Figura 26 - Difratograma de raios-X do pigmento em pó vermelho

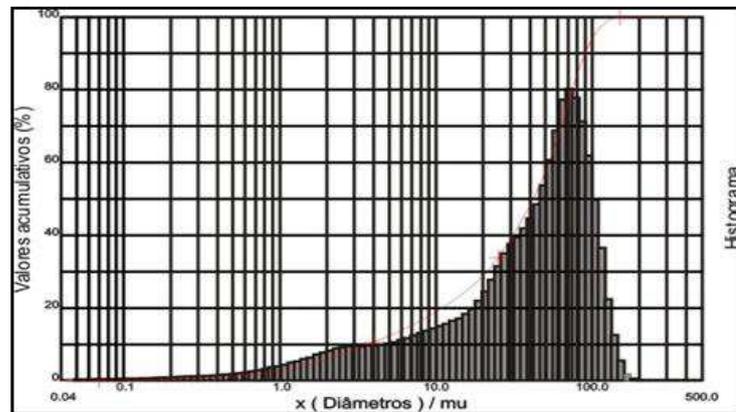
O difratograma do pigmento vermelho teve picos de intensidades para a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e para a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com 16,3 %, sendo a mais utilizada mundialmente em aplicações cerâmicas segundo Longo, Picon & Cava (2002).

#### 4.1.3 Análise Granulométrica dos resíduos

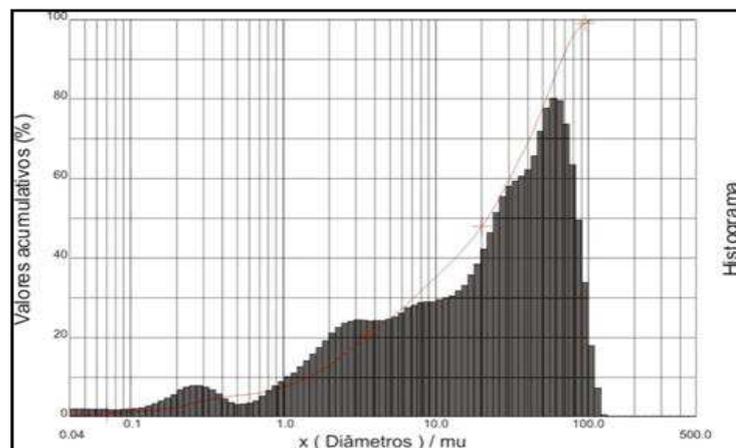
A Figura 27 apresenta as curvas granulométricas dos resíduos estudados e a Tabela 2 apresenta as principais informações extraídas destas curvas, como a não uniformidade das partículas, medida por  $C_U$ , e de largura da taxa granulométrica, denominada  $C_D$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 27- Curvas granulométricas dos resíduos de caulim (a), mármore (b) e granito (c) (Sales, 2012)

Tabela 2 - Características granulométricas dos resíduos.

<b>Resíduos</b>	<b>D10</b>	<b>D50</b>	<b>D90</b>	<b>Dm</b>	<b>C<sub>U</sub></b>	<b>C<sub>D</sub></b>
	<b>µm</b>	<b>µm</b>	<b>µm</b>	<b>µm</b>		
Caulim	4,70	43,77	80,86	43,9	9,31	17,20
Mármore	3,64	41,84	89,94	44,92	11,50	24,70
Granito	1,46	21,72	66,84	28,31	14,88	45,78

De acordo com os resultados observados na Figura 27, assim como na Tabela 2, pode-se observar que: o  $C_U$  é dado pela razão,  $D_{50}/D_{10}$ . O  $C_U$  expressa a falta de uniformidade, pois quanto maior o seu valor menos uniforme é a granulometria da amostra. Neste parâmetro a amostra granito é o que apresenta menor uniformidade (14,88) e a de caulim maior uniformidade (9,31).

O  $C_D$ , dado pela razão,  $D_{90} / D_{10}$ , é outro parâmetro importante, pois seu valor indica a extensão da faixa granulométrica ocupada pelas principais amostras analisadas. Com relação a este parâmetro, destacam-se as amostras de granito pela larga faixa ocupada (45,78) e de caulim pela estreita faixa (17,20).

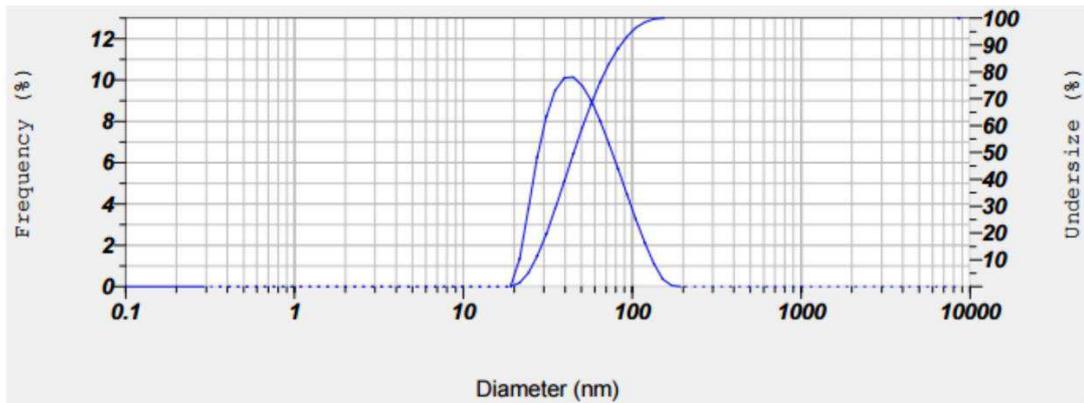
O  $C_U$  e  $C_D$  estão intimamente ligados, pois quanto mais larga a faixa granulométrica ocupada pela amostra, menos uniformes são os tamanhos de suas partículas. Os dois parâmetros são importantes, pois fornecem informações que podem ser associadas à massa específica aparente (MEA) e à forma de acomodação das partículas.

Quanto ao comportamento das curvas, o resíduo de caulim apresentou um comportamento modal com estreita distribuição granulométrica, o resíduo de mármore apresentou curva bimodal ligeiramente sinuosa e o resíduo de granito uma curva bimodal bem acentuada, de acordo com os resultados obtidos pelas razões entre  $C_D$  e  $C_U$ .

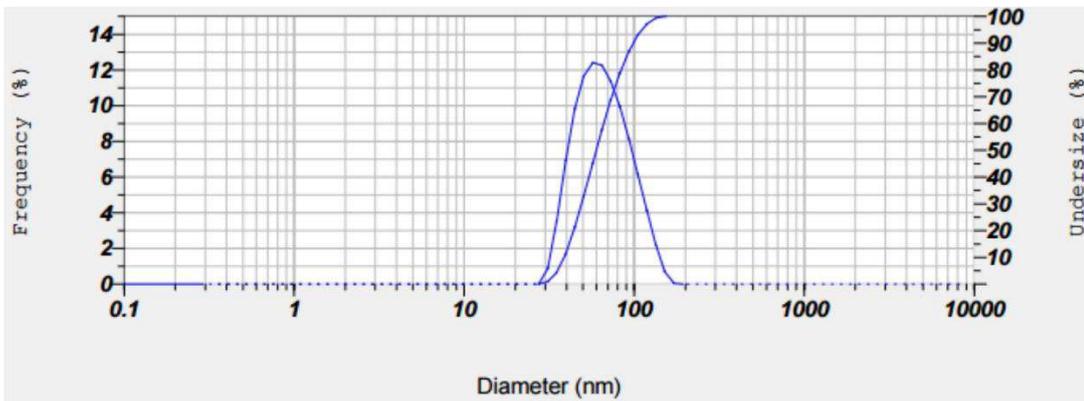
#### 4.1.3.1 Análises de distribuição de partículas dos pigmentos em pó

A Figura 28 apresenta as distribuições de partículas dos pigmentos em pó azul, verde e vermelho e a Tabela 3 apresenta as principais informações extraídas destas

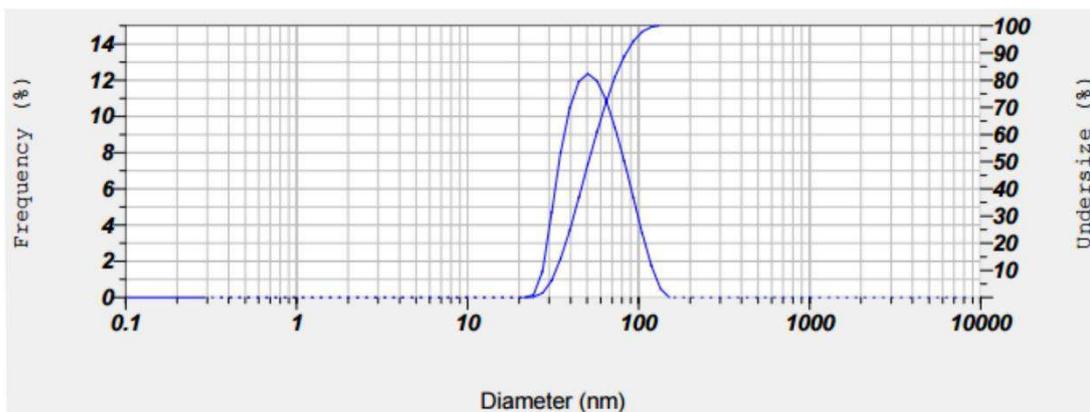
curvas, como a não uniformidade das partículas, medida por  $C_u$ , e de largura da taxa granulométrica, denominada  $C_D$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 28 – Distribuição de partículas dos pigmentos em pó azul (a), verde (b) e vermelho (c).

Tabela 3 - Características granulométricas dos pigmentos em pó.

<b>Pigmentos</b>	<b>D10</b>	<b>D50</b>	<b>D90</b>	<b>Dm</b>	<b>C<sub>u</sub></b>	<b>C<sub>D</sub></b>
	<b>µm</b>	<b>µm</b>	<b>µm</b>	<b>µm</b>		
Azul	0,039	0,044	0,093	0,043	1,13	2,4
Verde	0,044	0,064	0,072	0,053	1,45	1,64
Vermelho	0,039	0,046	0,088	0,046	1,16	2,2

De acordo com os resultados observados na Figura 28, assim como na Tabela 3, os valores foram convertidos de nm para µm e pode-se observar que o C<sub>u</sub> do pigmento verde é o que apresenta menor uniformidade (1,45) e a do pigmento azul maior uniformidade (1,13).

O C<sub>D</sub>, indica a extensão da faixa granulométrica ocupada pelas amostras analisadas e com relação a este parâmetro, destacam-se as amostras do pigmento azul pela larga faixa ocupada (2,4) e do pigmento verde pela estreita faixa (1,64).

O C<sub>u</sub> e C<sub>D</sub> estão intimamente ligados, pois quanto mais larga a faixa granulométrica ocupada pela amostra, menos uniformes são os tamanhos de suas partículas. Os dois parâmetros são importantes, pois fornecem informações que podem ser associadas à massa específica aparente (MEA) e à forma de acomodação das partículas.

Quanto ao comportamento das curvas, os pigmentos vermelho e verde apresentaram um comportamento modal com estreita distribuição granulométrica, já o pigmento azul apresentou curva mais acentuada.

#### 4.1.4 Comportamento Térmico (TG/DTG)

##### 4.1.4.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Nas Figuras 29 a 38 são apresentadas as curvas do granito, mármore, caulim, silestone e dos pigmentos em pó e em gel obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

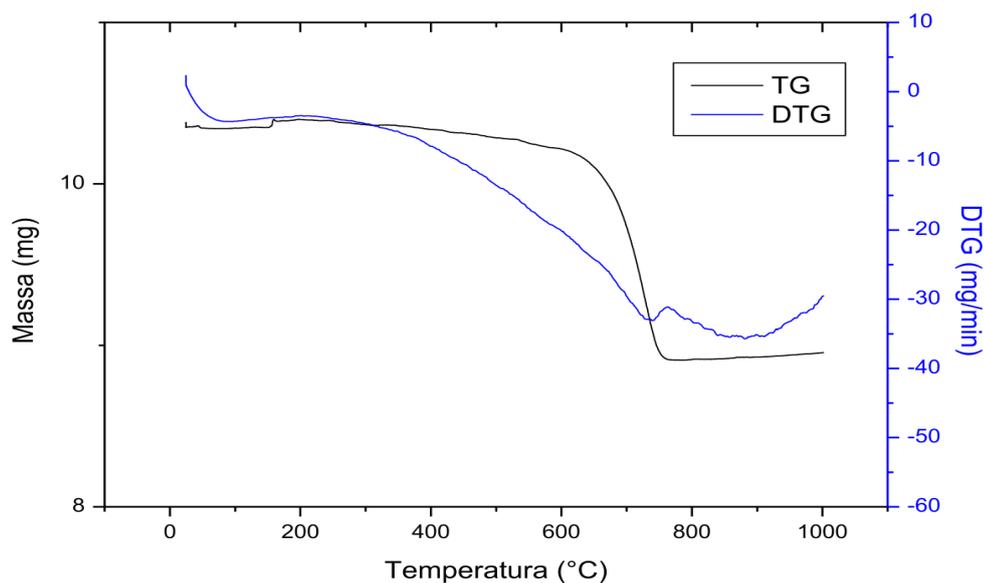


Figura 29 – Curvas TG/DTG do resíduo de granito, obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

As curvas TG/DTG apresentam duas etapas de decomposição, com perda de massa inicial de 1,0%, entre as temperaturas de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $432\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referente à perda de água livre e água adsorvida, seguida de uma maior perda em torno de 18,0%, entre as temperaturas de  $432\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $742\text{ }^{\circ}\text{C}$ , referente à decomposição do carbonato de cálcio.

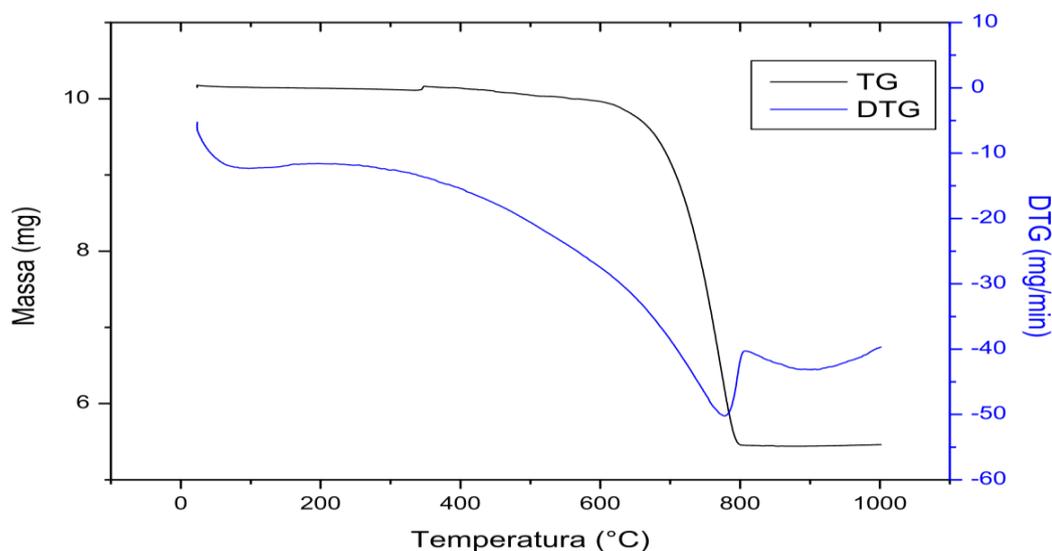


Figura 30 – Curvas TG/DTG do resíduo de mármore, obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A Figura 30 apresenta as curvas TG/DTG do resíduo de mármore, na qual se observa apenas uma etapa de decomposição com perda de massa de aproximadamente 44%, entre 495 °C e 836 °C, correspondente à decomposição do carbonato de magnésio, seguida pela decomposição do carbonato de cálcio.

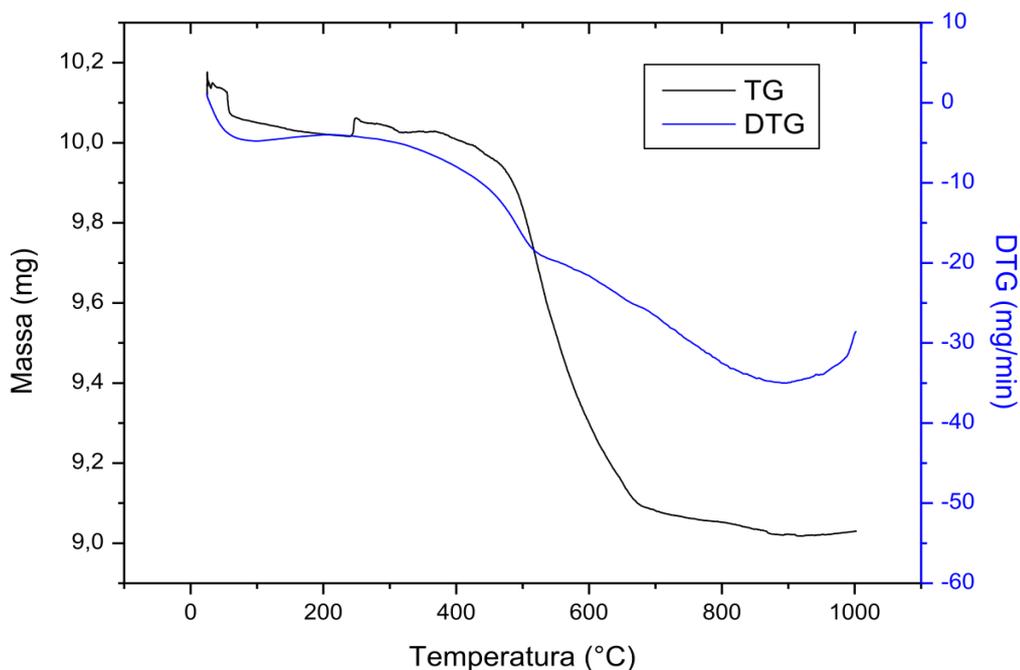


Figura 31 - Curvas TG/DTG do caulim, obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Para a curva TG/DTG do caulim, se verifica que no intervalo de tempo de 63 °C a 120 °C, há uma perda de massa de 1,5% referente à água livre. Entre 530 °C e 900 °C a perda de massa foi de 1,2% correspondente à perda de hidroxilas do material.

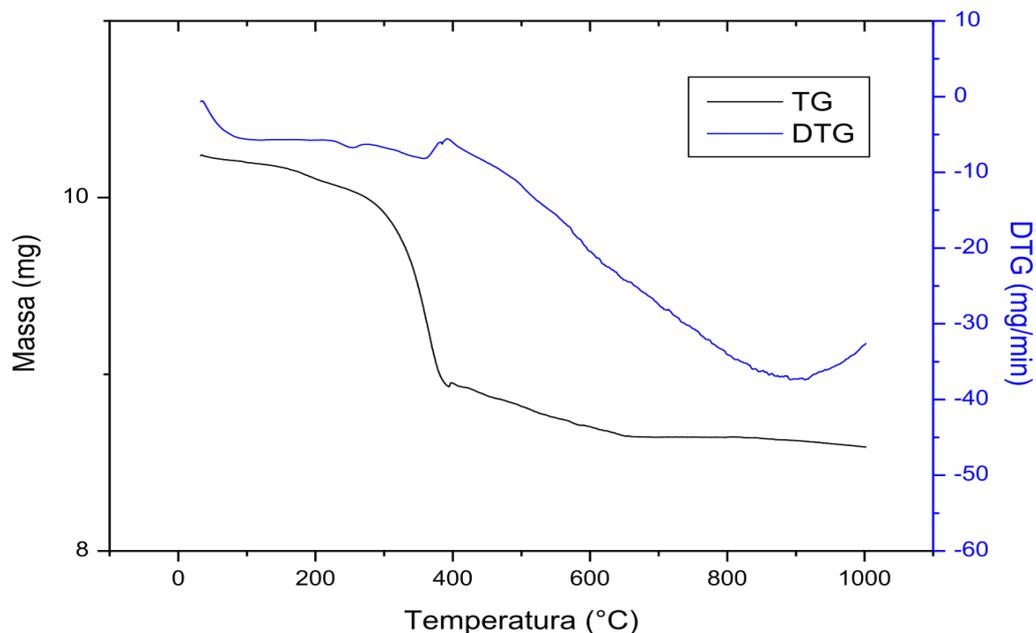


Figura 32 – Curvas TG/DTG da placa industrializada silestone, obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A Figura 32 apresenta as curvas TG/DTG da placa de silestone, na qual observam-se duas etapas de decomposição, sendo a primeira no intervalo de temperatura de  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com perda de massa de 2,4%, referente a uma possível volatilização dos solventes. Entre  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $708\text{ }^{\circ}\text{C}$  ocorre a maior perda de massa em torno de 26,8% referente à decomposição da resina presente na placa de silestone.

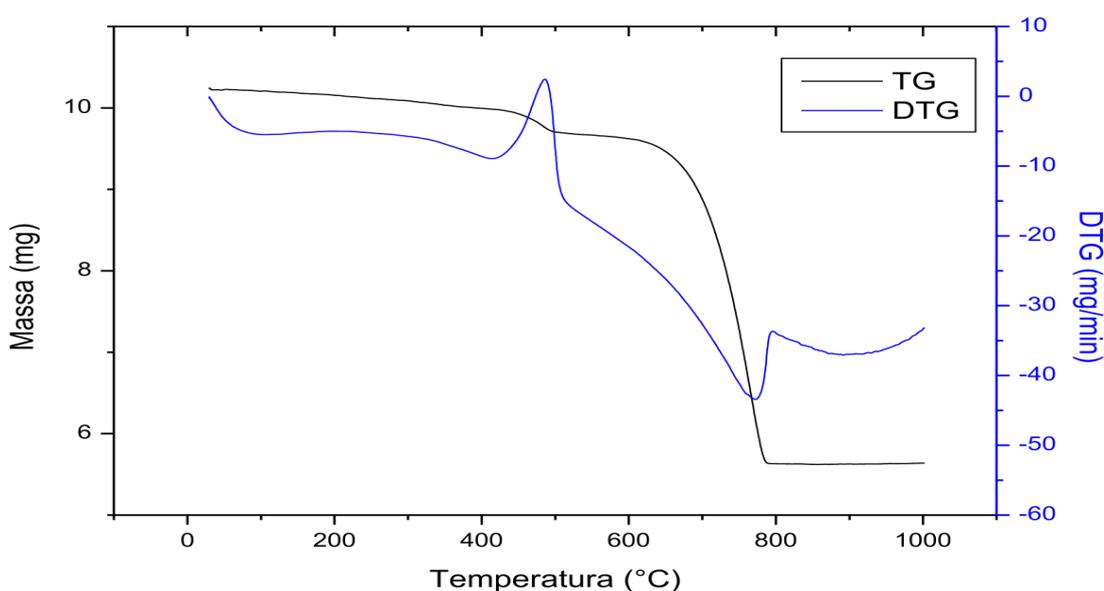


Figura 33 - Curvas TG/DTG do pigmento em pó azul, obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

Para a curva TG/DTG do pigmento em pó azul, verifica-se que no intervalo de tempo de 50 °C a 500 °C, há uma perda de massa de 13,5% referente à água livre. Entre 500 °C e 1000 °C a perda de massa foi de 63% correspondente à perda de silicato de cálcio.

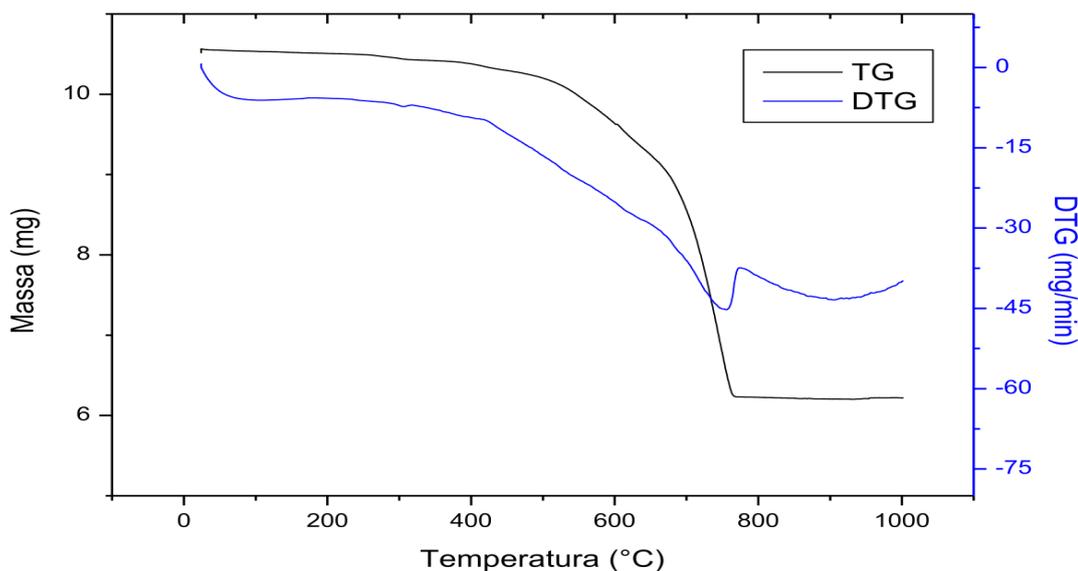


Figura 34 - Curvas TG/DTG do pigmento em pó verde, obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

A curva TG/DTG do pigmento em pó verde, se observa que no intervalo de tempo de 25 °C a 385 °C, há uma perda de massa de 5,5% referente à água livre. Entre 385 °C e 1000 °C a perda de massa foi de 68% correspondente à perda do óxido de cálcio.

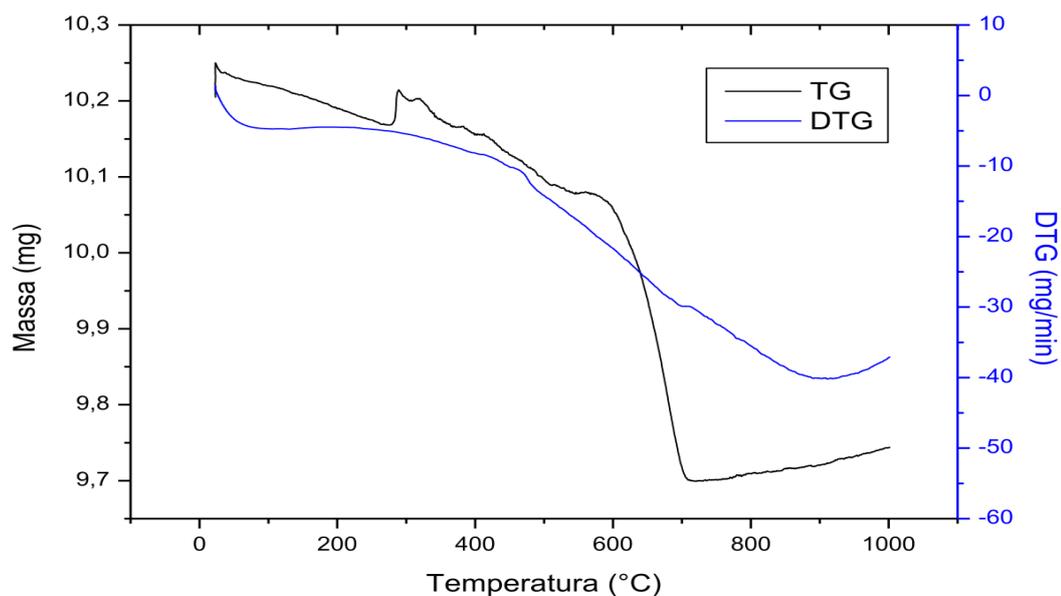


Figura 35 - Curvas TG/DTG do pigmento em pó vermelho, obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A curva TG/DTG do pigmento em pó vermelho, se observa que no intervalo de tempo de  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $276\text{ }^{\circ}\text{C}$ , há uma perda de massa de 11% referente à água livre. Entre  $276\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $672\text{ }^{\circ}\text{C}$  a perda de massa foi de 80% correspondente à decomposição do carbonato de magnésio.

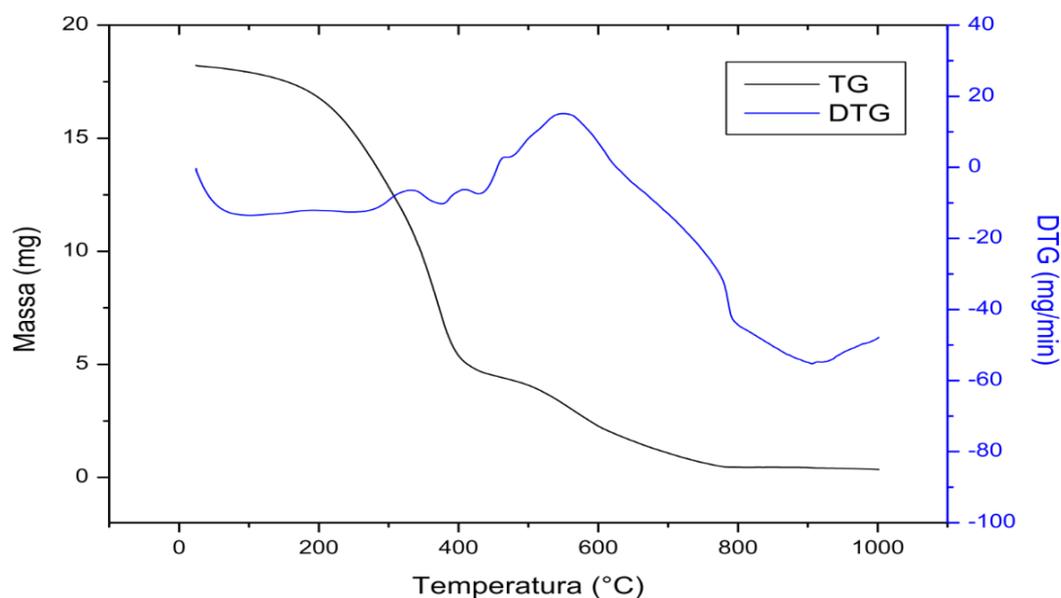


Figura 36 - Curvas TG/DTG do pigmento em gel azul, obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A curva TG/DTG do pigmento em gel azul, se observa que no intervalo de tempo de 19 °C a 400 °C, há uma perda de massa de 51% referente à água livre. Entre 400 °C e 1000 °C a perda de massa foi de 17%.

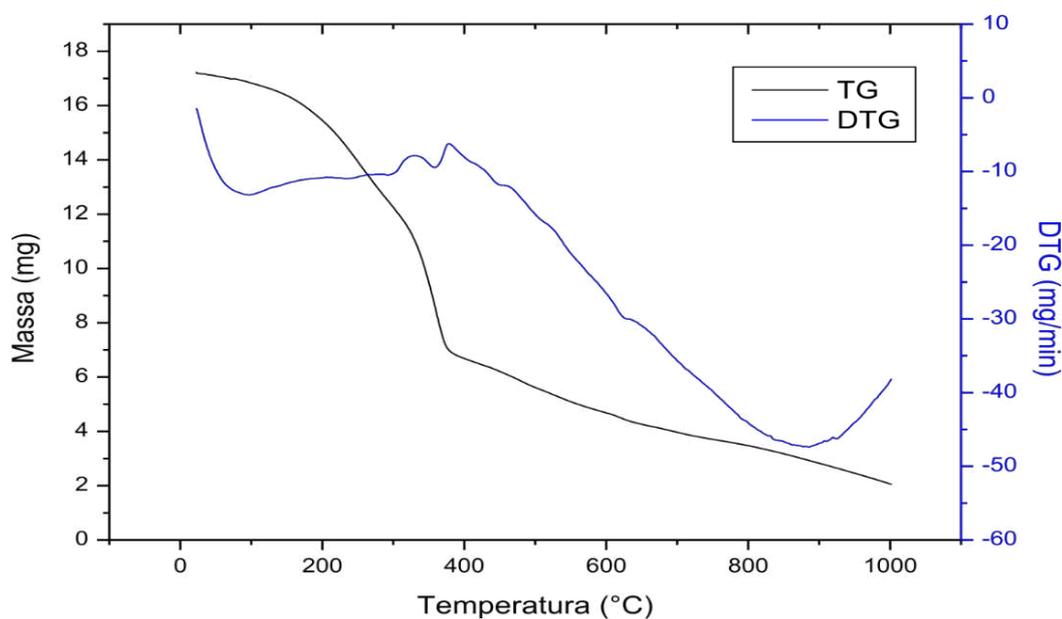


Figura 37 - Curvas TG/DTG do pigmento em gel verde, obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Na curva TG/DTG do pigmento em gel verde, se observa que no intervalo de tempo de 24 °C a 381 °C, há uma perda de massa de 53% referente à água livre. Entre 381 °C e 1000 °C a perda de massa foi de 21%.

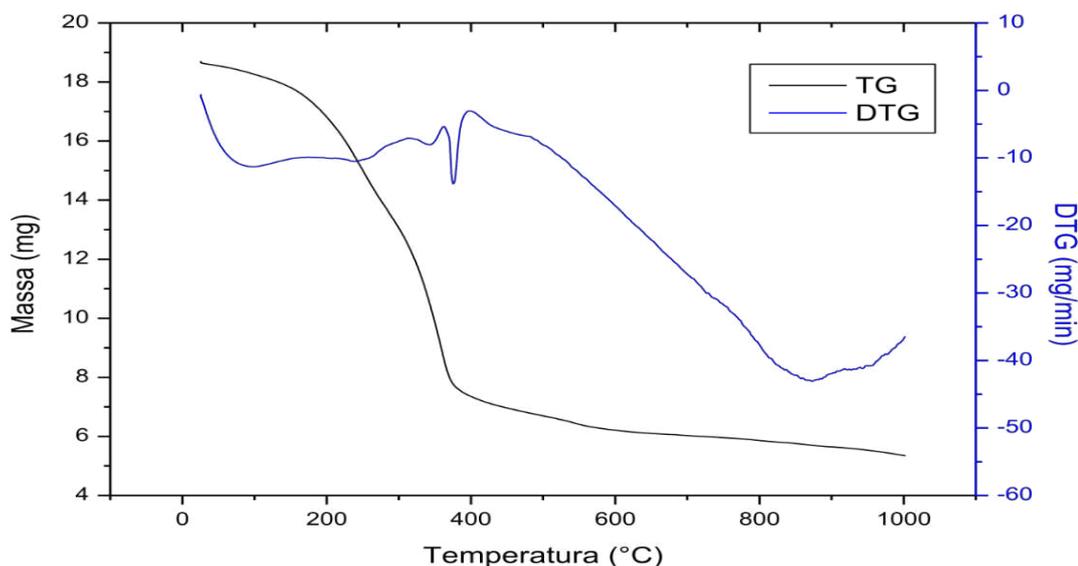


Figura 38 - Curvas TG/DTG do pigmento em gel vermelho, obtidas à razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Para a curva TG/DTG do pigmento em gel verde, se observa que no intervalo de tempo de 24 °C a 380 °C, há uma perda de massa de 14% referente à água livre. Entre 380 °C e 1000 °C a perda de massa foi de 2,8%.

A Tabela 4 apresenta os dados da decomposição térmica dos resíduos de mármore, granito, da placa de silestone e dos pigmentos em pó e em gel, juntamente com suas faixas de temperatura e perda de massa

Tabela 4 – Dados da decomposição térmica dos resíduos estudados à razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>

Amostra	Etapas de decomposição	Faixa de Temp. (°C)	Temp. de Pico (°C)	Perda de massa	
				%	mg
Granito	1	20 - 432	281,0	1,8	0,1
	2	432 - 742	687,0	18,0	0,8
Mármore	1	495 - 836	700,0	44,0	2,0
Caulim	1	68 - 120	99,0	1,5	0,1
	2	530 - 900	590,0	1,2	0,3
Silestone	1	35 - 230	181,0	2,4	0,1
	2	230 - 708	352,0	26,8	1,4
Pigmento azul (pó)	1	50 - 500	380,0	13,5	0,5
	2	500 - 1000	780,0	63,0	4,0
Pigmento azul (gel)	1	19 - 400	100,0	51,0	5,2
	2	400 - 1000	900,0	17,0	1,8
Pigmento vermelho (pó)	1	26 - 276	85,0	11,0	0,1
	2	276 - 672	910,0	80,0	0,5
Pigmento vermelho (gel)	1	24 - 380	95,0	14,0	5,3
	2	380 - 1000	875,0	2,8	2,2
Pigmento verde (pó)	1	25 - 385	290,0	5,5	0,2
	2	385 - 1000	770,0	68,0	3,7
Pigmento verde (gel)	1	24 - 381	100,0	53,0	8,0
	2	381 - 1000	870,0	21,0	4,8

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS

### 4.2.1 Análise Morfológica dos compósitos

#### 4.2.1.1 Microscopia Ótica (MO)

A Figura 39 (a), (b) e (c) mostra as micrografias dos compósitos sem o uso de pigmentos, em aumento de 100 µm. Já as Figura 40 (a), (b) e (c) e Figura 41 (a), (b) e (c) mostram a micrografias dos compósitos com adição de pigmentos em pó e gel, em aumento de 200 µm.



(a) S45R9T60



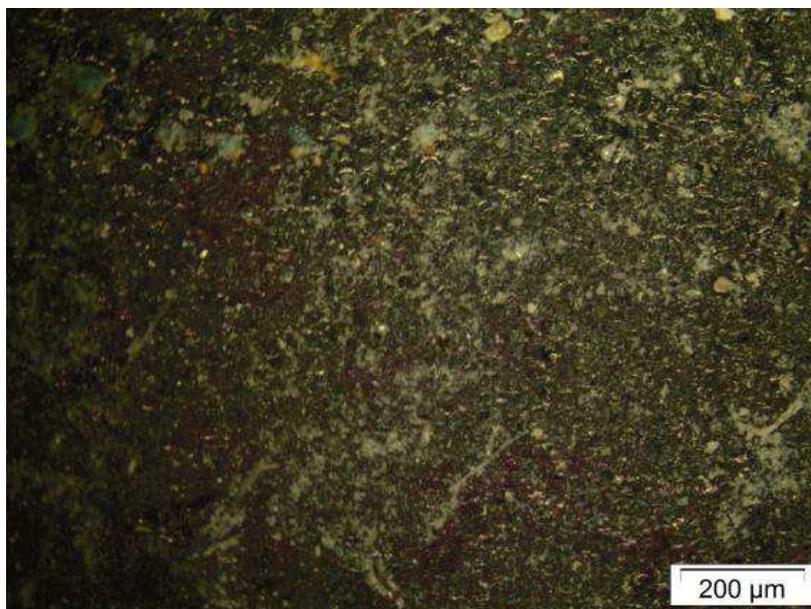
(b) S45R10T60



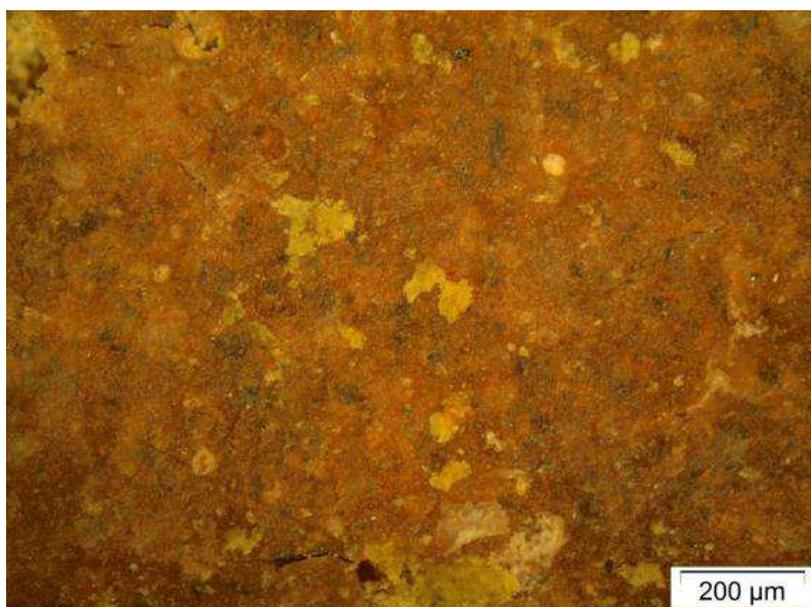
(c) S45R11T60

Figura 39 (a), (b) e (c) – Micrografias dos compósitos sem uso de pigmentos (Sales, 2012)

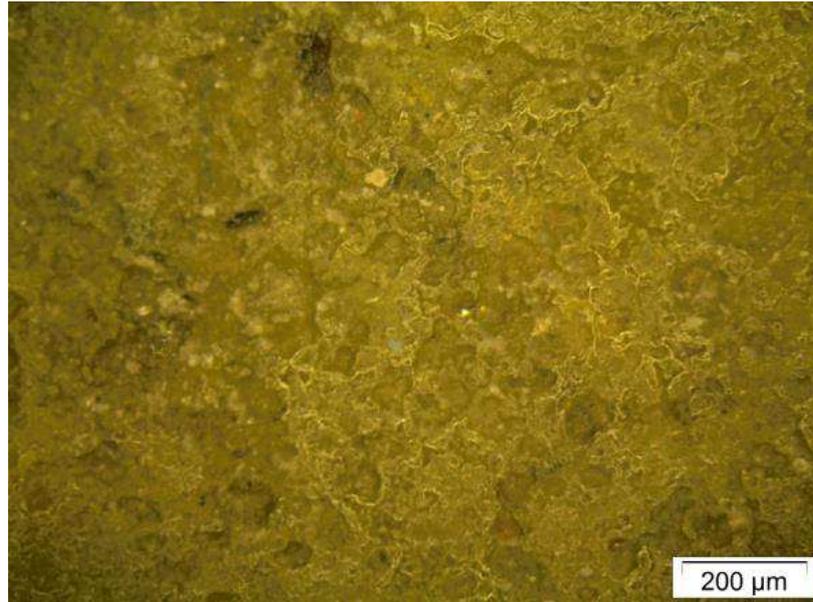
Houve a formação de agregados que não foram destruídos durante a prensagem e as partículas mostram-se bem aderidas à resina. Na Figura 39 (b) observa-se que este compósito, apresenta uma estrutura mais densificada, atribuída a uma mistura homogênea na formulação. Já nas Figuras (a) e (c), observam-se formas brancas referente à quantidade máxima de resíduos, obtendo-se uma matriz polimérica mais densa dentre as demais composições, resultando em uma melhor aderência dos resíduos à resina.



(a) P45R9T60



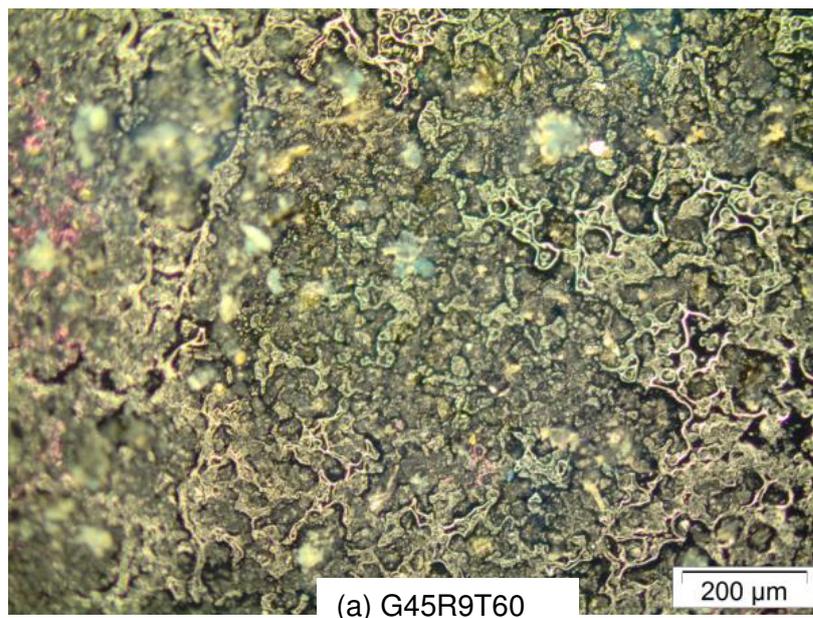
(b) P45R10T60



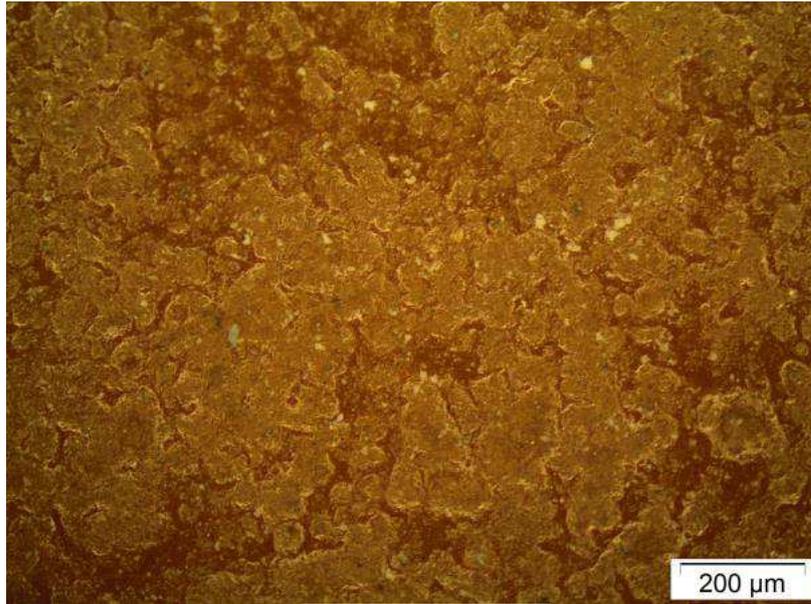
(c) P45R11T60

Figura 40 (a), (b) e (c) – Micrografias dos compósitos com o uso de pigmento em pó

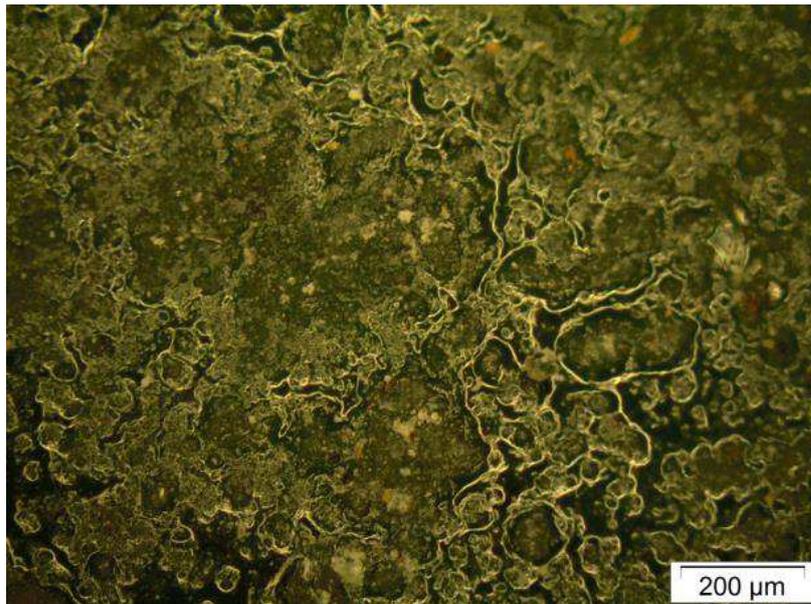
Com a adição de corantes em pó, é possível observar, o aparecimento visível de poros e resíduos, sendo realizada a mesma técnica e utilizados os mesmos resíduos que os compósitos sem o uso de corantes. A estrutura, mesmo tendo uma mistura homogênea, após o processo de prensagem, a resina, os resíduos e os pigmentos em pó se mostram mais uniformes.



(a) G45R9T60



(b) G45R10T60



(c) G45R11T60

Figura 41 (a), (b) e (c) – Micrografias dos compósitos com o uso de pigmento em gel.

Nos compósitos com a adição de pigmento em gel, o aparecimento de poros e resíduos, surge em quantidades maiores que os compósitos com o uso de pigmentos em pó. A estrutura mostra uma desorganização maior entre os resíduos, o pigmento em gel e a resina, onde aqueles compósitos com o uso de pigmentos em pó conseguem ocupar a maior quantidade de vazios quando se une aos resíduos que também são em pó.

#### 4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 42 (a), (b) e (c) mostra as micrografias obtidas por MEV dos compósitos sem o uso de pigmentos. Já as Figura 43 (a), (b) e (c) e a Figura 44 (a), (b) e (c) mostram a micrografias dos compósitos com adição de pigmentos em pó e gel.

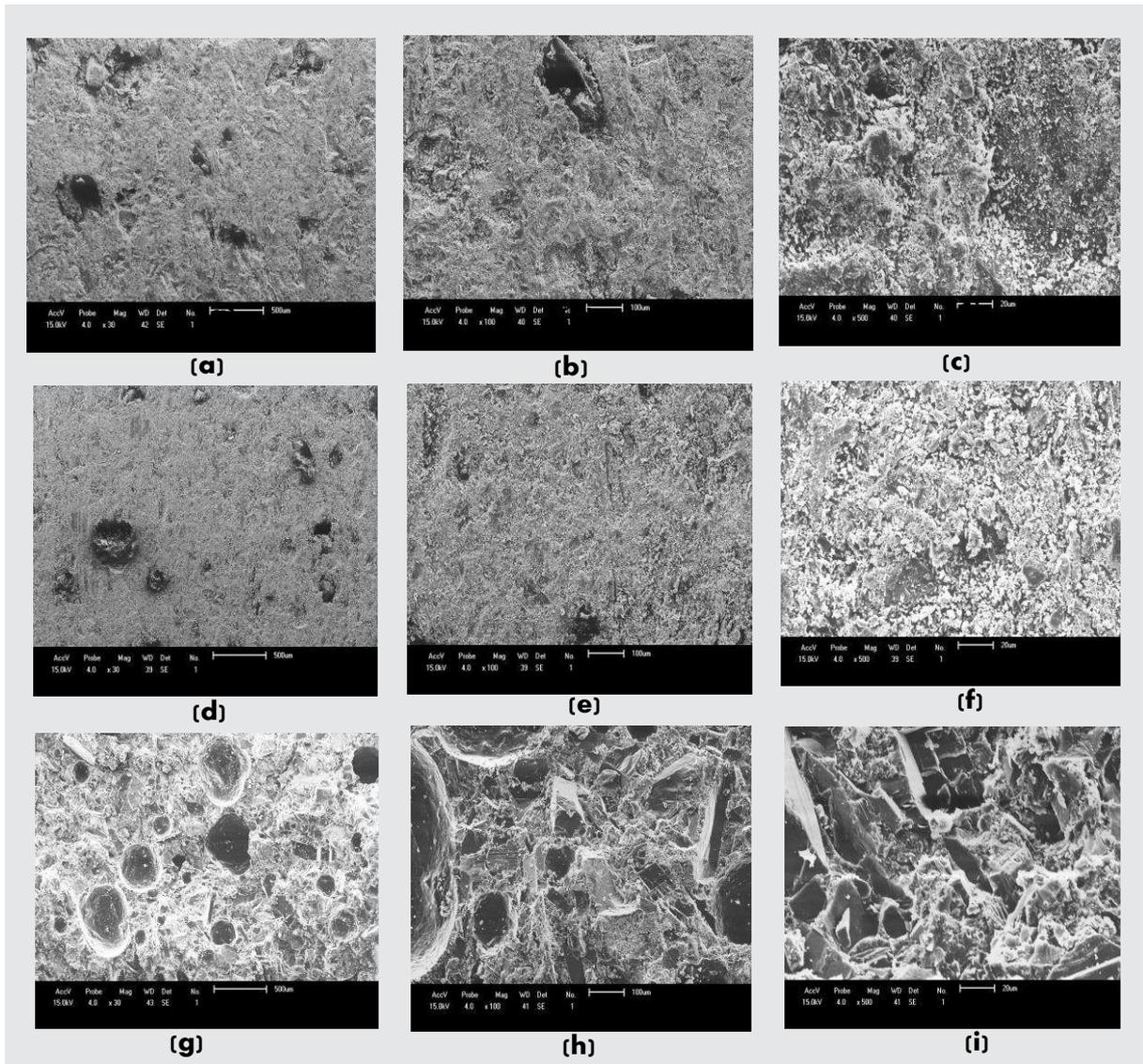


Figura 42 (a), (b) e (c) - Micrografias obtidas por MEV dos compósitos sem o uso de pigmento, (a), (b), (c) S45R9T60; (d), (e), (f) S45R10T60; (g), (h), (i) S45R11T60: 30 x; 100 x e 500x de aumento.

Observa-se que na Figura 42 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) os compósitos sem o uso de pigmento apresentaram uma estrutura porosa não afetando a morfologia e com partículas bem aderidas à resina.

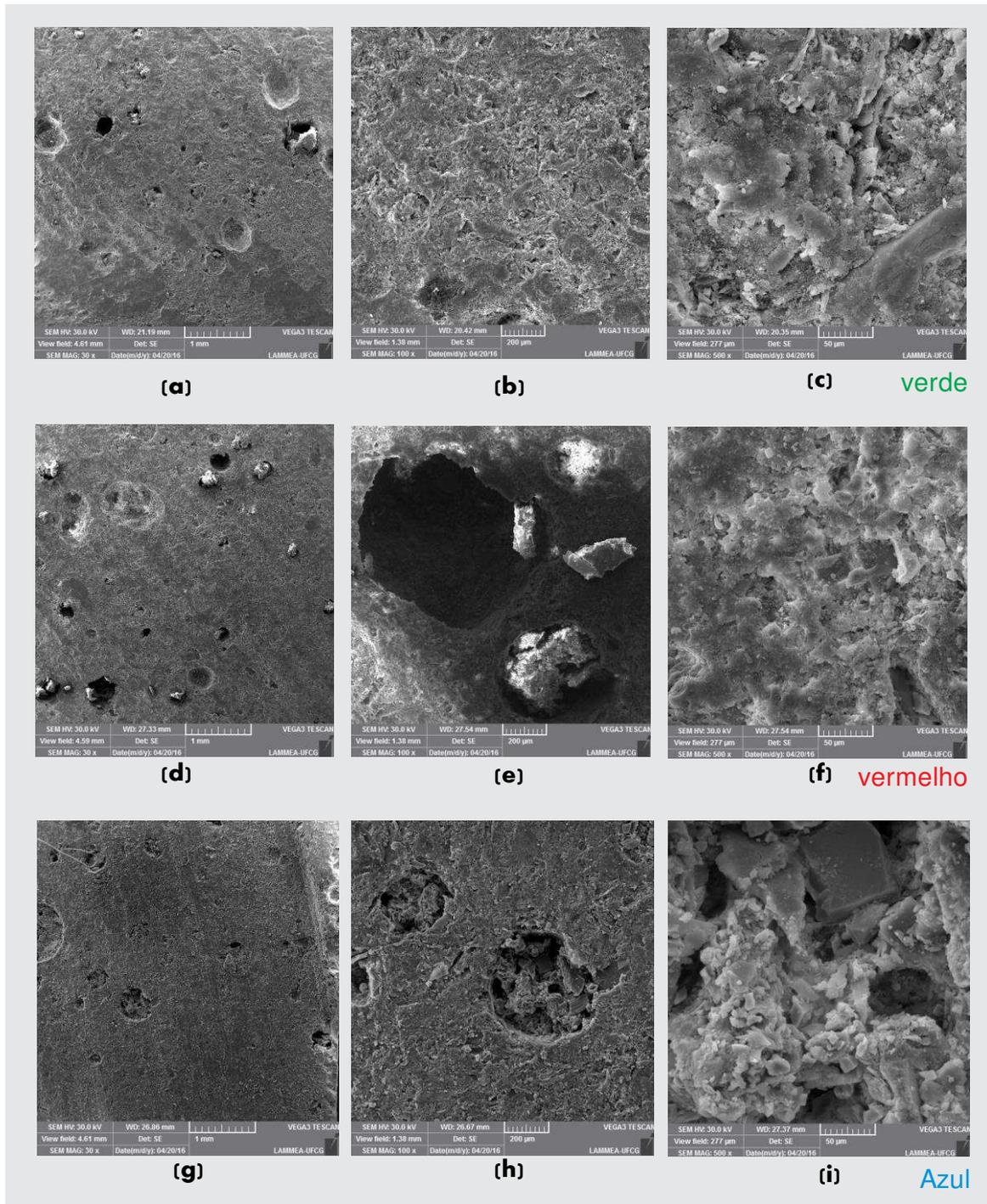


Figura 43 - Micrografias dos compósitos com o uso do pigmento em pó: (a), (b), (c) verde P45R9T60; (d), (e), (f) vermelho P45R10T60; (g), (h), (i) azul P45R11T60: 30 x; 100 x e 500x de aumento.

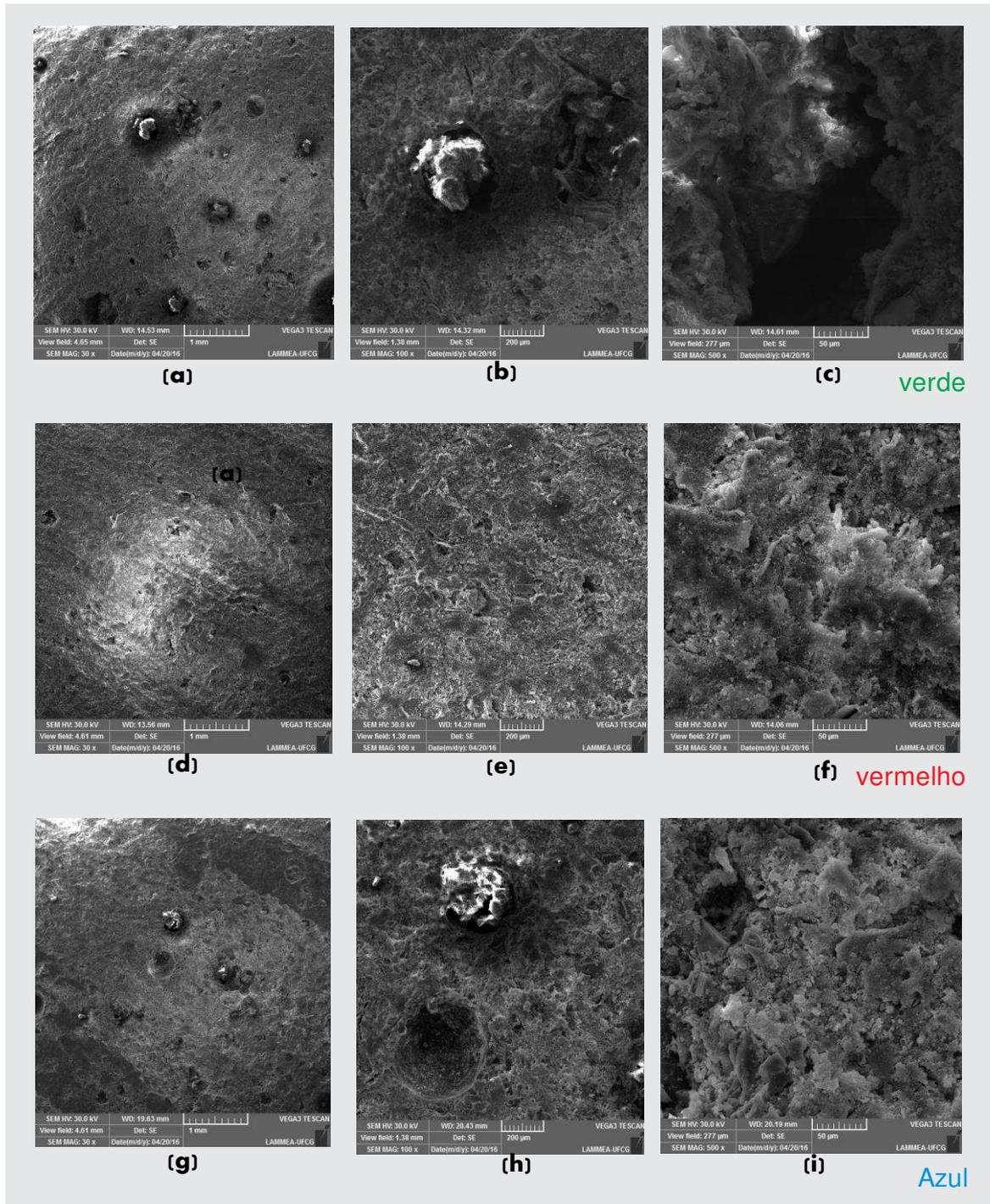


Figura 44 - Micrografias dos compósitos com o uso do pigmento em gel: (a), (b), (c) verde G45R9T60; (d), (e), (f) vermelho G45R10T60; (g), (h), (i) azul G45R11T60: 30 x; 100 x e 500x de aumento.

A partir das Figuras 43 e 44, pode-se observar que os compósitos com o uso dos pigmentos em pó e em gel apresentaram estrutura porosa, constituída por aglomerados de formatos irregulares. Apesar disso, as partículas dos resíduos

mostram-se bem aderidas à resina. Os poros apresentados na micrografia podem ter surgido durante a preparação da amostra, resultantes do processo de mistura. O compósito com o uso do pigmento em pó verde se mostrou mais aderido à resina juntamente com os resíduos, já nos compósitos com o uso do pigmento em gel vermelho se mostraram com uma estrutura mais uniforme.

#### 4.3 ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS DOS COMPÓSITOS

Para os ensaios de absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência à flexão, foram utilizados 05 (cinco) corpos de prova para cada composição, e calculadas as médias aritméticas e o desvio padrão, de cada ensaio.

##### 4.3.1 Absorções de água (AA%), Porosidade Aparente (PA%), Massa Específica Aparente (MEA g/cm<sup>3</sup>) e Resistência à Flexão (TRF%)

A Tabela 5 mostra os resultados referentes aos ensaios de Absorções de água (AA%), Porosidade Aparente (PA%), Massa Específica Aparente (MEA g/cm<sup>3</sup>) e Resistência à Flexão (TRF%), dos compósitos estudados.

Tabela 5 - Composições e ensaios físico-mecânicos.

NOMENCLATURA	COMPOSIÇÃO			RESISTÊNCIA	
	(CORANTE/ RESINA/ RESÍDUOS/ TEMPO 60min	AA %	PA %	MEA g/cm <sup>3</sup>	À FLEXÃO
P45R9T60	45 mL / 90 g	1,4	1,8	169,2	20,5
P45R10T60	45 mL / 100 g	1,1	1,9	171,5	21,7
P45R11T60	45 mL / 110 g	1,5	2,4	167,9	17,5
G45R9T60	45 mL/ 90 g	1,4	1,8	174,1	20,5
G45R10T60	45 mL/ 100 g	1,1	1,9	171,0	21,7
G45R11T60	45 mL/ 110 g	1,5	2,4	171,4	17,5
S45R9T60	45 mL / 90 g	0,1	0,2	161,8	32,1
S45R10T60	45 mL / 100 g	0,1	0,2	178,5	37,5
S45R11T60	45 mL / 110 g	0,1	0,2	167,2	29,5

Fonte: Sales (2012)

A partir dos resultados da Tabela 5, os valores médios da absorção de água após 24 horas de imersão, massa específica aparente, porosidade aparente e resistência à flexão no tempo escolhido segundo Sales (2012), de 60 min.

Foi traçado o gráfico de absorção de água versus composição resíduo/resina das placas (Figura 45 e 46). A absorção de água é a principal propriedade das placas cerâmicas para revestimento, e é por meio dela que são classificadas as placas cerâmicas quanto ao uso e as suas especificações

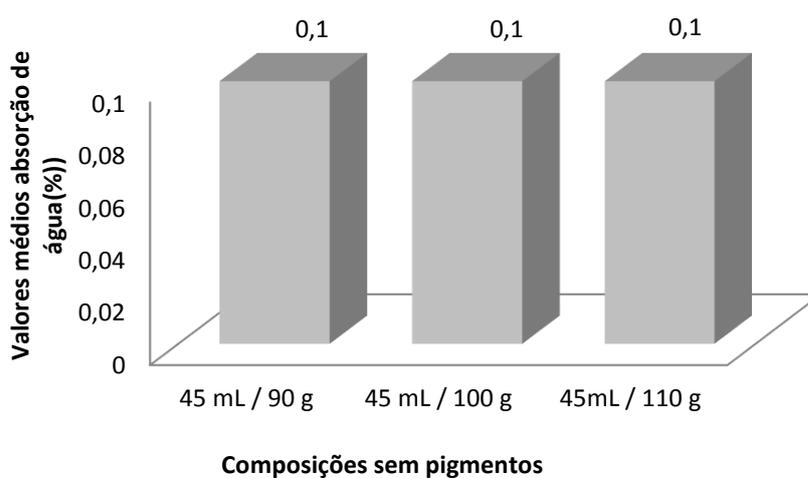


Figura 45 – Valores médios de Absorção de água (AA%) – Compósitos sem pigmentos (Sales, 2012)

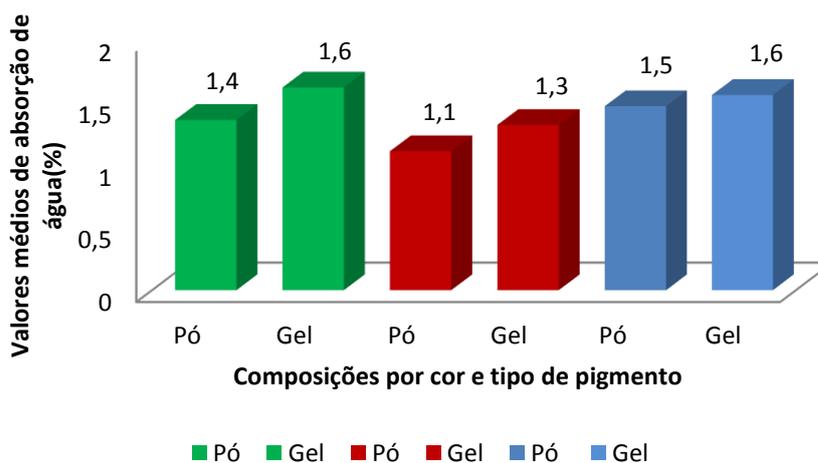


Figura 46 – Valores médios absorção de água (AA%) – Compósitos com uso dos pigmentos em pó e gel.

Pode-se observar, de forma geral, que a absorção de água não variou muito com a mudança do uso dos pigmentos e a quantidade de resíduos utilizados nos compósitos, e que a maioria das amostras apresentaram absorção de água < 3,0, e apenas os compósitos sem o uso de pigmentos se enquadraram nos valores de AA% da rocha artificial silestone, de 0,07 a 0,18.

As Figuras 47 e 48 apresentam os valores médios do ensaio físico de porosidade aparente das composições estudadas.

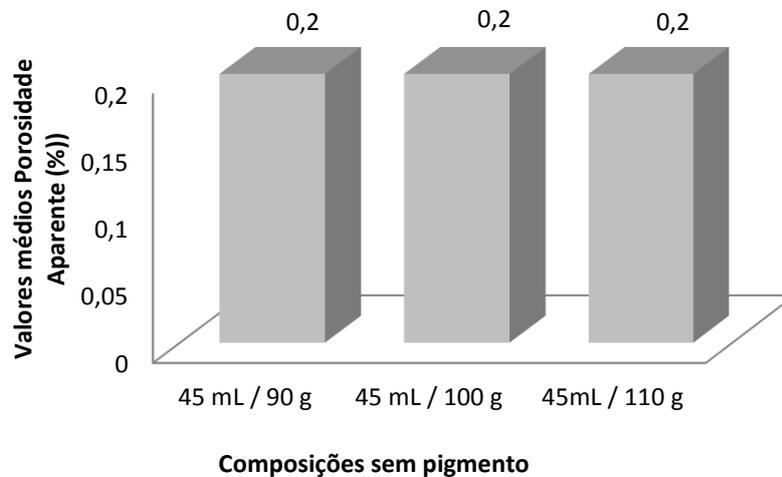


Figura 47 – Valores médios de porosidade aparente (PA%) – Compósitos sem pigmentos (Sales, 2012)

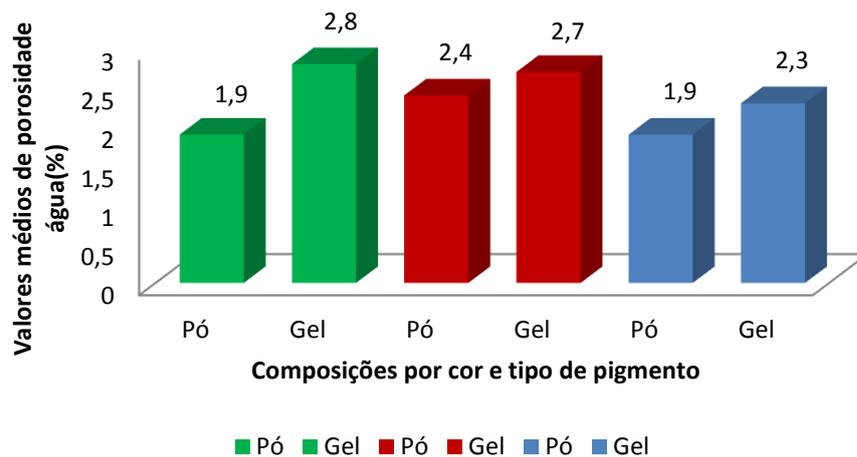


Figura 48 – Valores médios de porosidade aparente (PA%) – Compósitos com uso dos pigmentos em pó e gel.

Quanto aos resultados de porosidade aparente dos compósitos, pode-se observar que aqueles sem o uso de pigmentos apresentaram valores semelhantes e

menores que os compósitos com o uso de pigmentos. Considerando o acréscimo no percentual de resíduos, percebe-se que os valores de porosidade aumentaram para ambos os grupos.

As Figuras 49 e 50 apresentam os valores médios do ensaio físico de massa específica aparente das composições estudadas.

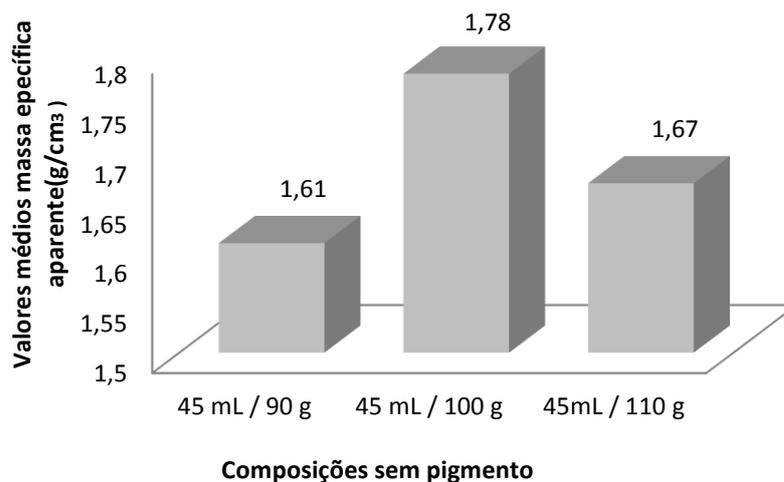


Figura 49 – Valores médios de massa específica aparente (MEA g/cm<sup>3</sup>) – Compósitos sem pigmentos (Sales, 2012)

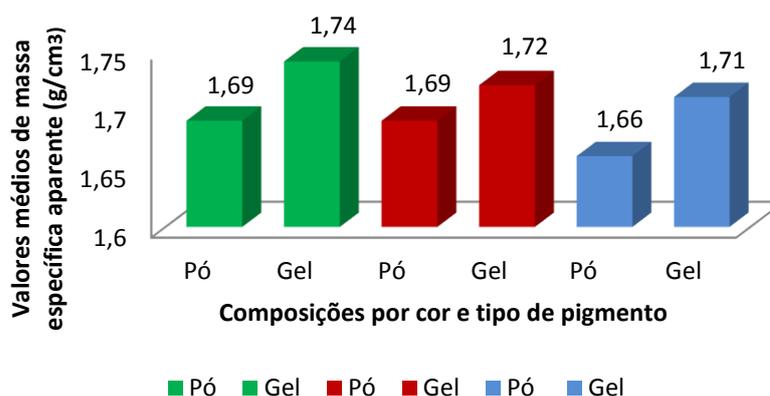


Figura 50 – Valores médios de massa específica aparente (MEA g/cm<sup>3</sup>) – Compósitos com uso dos pigmentos em pó e gel

As análises de massa específica aparente apresentaram pouca variação. No grupo das amostras com pigmentos em pó, observa-se o crescimento com o aumento do percentual de resíduo.

As Figuras 51 e 52 apresentam as médias dos valores de resistência à flexão dos compósitos estudados.

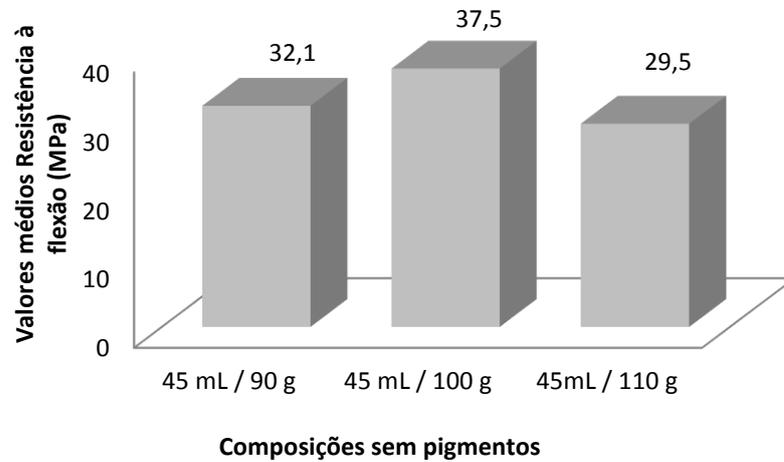


Figura 51 – Valores médios de resistência à flexão (TRF%) – Compósitos sem pigmentos (Sales, 2012)

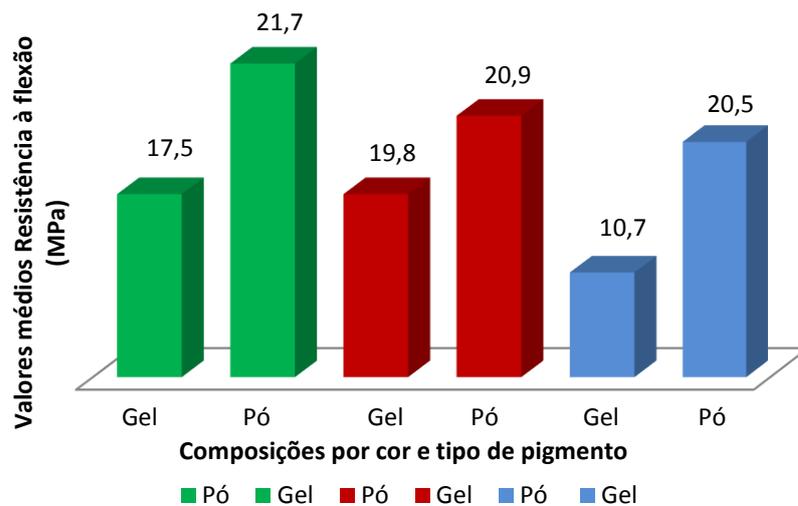


Figura 52 – Valores médios de resistência à flexão (TRF%) – Com o uso de pigmentos em pó e gel

Observa-se nas Figuras 51 e 52 que a resistência dos compósitos de forma geral aumentou com aumento do percentual de resíduos. Entretanto, verifica-se a diminuição da resistência em relação à maior quantidade de resíduos, devido o processo de mistura junto a quantidade de resina utilizada. Os compósitos com o uso do pigmento em pó obtiveram maiores valores de resistência à flexão em quase todas as composições estudadas.

Na norma NBR 13816 (ABNT) de placas cerâmicas para revestimento, as recomendações de valores de resistência à flexão devem variar entre 15 a 35 Mpa e

para as rochas artificiais silestone, a resistência à flexão varia de 40 a 68, sendo os compósitos sem o uso de pigmentos, aqueles que chegaram mais próximos destes valores; logo a maioria dos compósitos apresentaram valores de resistência dentro dos especificados, tanto para as composições com pigmento em pó, quanto em gel.

#### 4.3.2 Resistência ao risco (Dureza em escala de Mohs)

A Tabela 6 mostra o resultado do ensaio de dureza para cada compósito em relação ao tipo de material em que foi riscado.

Tabela 6 – Dureza em escala de Mohs dos compósitos sem pigmentos, e com pigmentos (pó e gel)

Composições	Dureza Mohs (Escala)
S45R9T60	4 a 5
S45R10T60	4 a 5
S45R11T60	4 a 5
P45R9T60	4 a 5
P45R10T60	4 a 5
P45R11T60	4 a 5
G45R9T60	5 a 6
G45R10T60	5 a 6
G45R11T60	5 a 6

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, os compósitos sem o uso de pigmentos e aqueles com o uso de pigmentos em pó apresentaram escala de dureza de 4 a 5 Mohs, devido a presença do mármore (calcita e dolomita) e do granito (teores de feldspato e quartzo) em sua constituição, não sendo adequados para o uso como revestimentos de pisos e degraus, podendo haver desgaste, de acordo com Santos (2007). Já os compósitos com o uso do pigmento em gel, apresentaram escala de dureza de 5 a 6 Mohs, devido a união da matriz polimérica ao pigmento que possui por constituindo a mesma resina de poliéster utilizada nos compósitos (Rabelo, 2000).

Isto se deve ao fato das tensões não serem efetivamente transferidas da matriz para as partículas minerais que são dotadas de pequena área superficial, onde as

cargas tendem a aumentar a viscosidade da resina, como visto através do MEV e corroborando com Mendonça (2005).

### 4.3.3 Resistência ao Impacto Izod

Os compósitos gerados com o uso dos pigmentos em gel e pó (verde, vermelho e azul) e aqueles sem o uso de pigmentos, foram serrados, dando origem a quarenta e cinco corpos de prova com dimensões 100 x 20 x 10 mm para o ensaio Izod.

Os resultados obtidos nos testes de impacto Izod de compósitos de matriz polimérica reforçados com resíduos, sem e com o uso de pigmentos em pó e em gel, com frações de volume diferentes são apresentados nas tabelas 7, 8 e 9 e com base nos resultados, é mostrado a variação da energia de impacto de Izod com o uso dos pigmentos em pó e em gel nos compósitos nas Figuras 53, 54 e 55.

Tabela 7- Resistência ao impacto dos compósitos sem o uso dos pigmentos

Ensaio dos impactos nas amostras dos compósitos sem pigmentos

Composições	S45R9T60	S45R10T60	S45R11T60
Valores dos impactos (kJ/m <sup>2</sup> )	1,287	1,527	0,356
	1,29	1,412	0,945
	0,842	0,499	0,558
	0,639	1,253	1,25
	1,077	0,559	0,681
<b>Média</b>	<b>1,027</b>	<b>1,05</b>	<b>0,758</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,285</b>	<b>0,486</b>	<b>0,348</b>

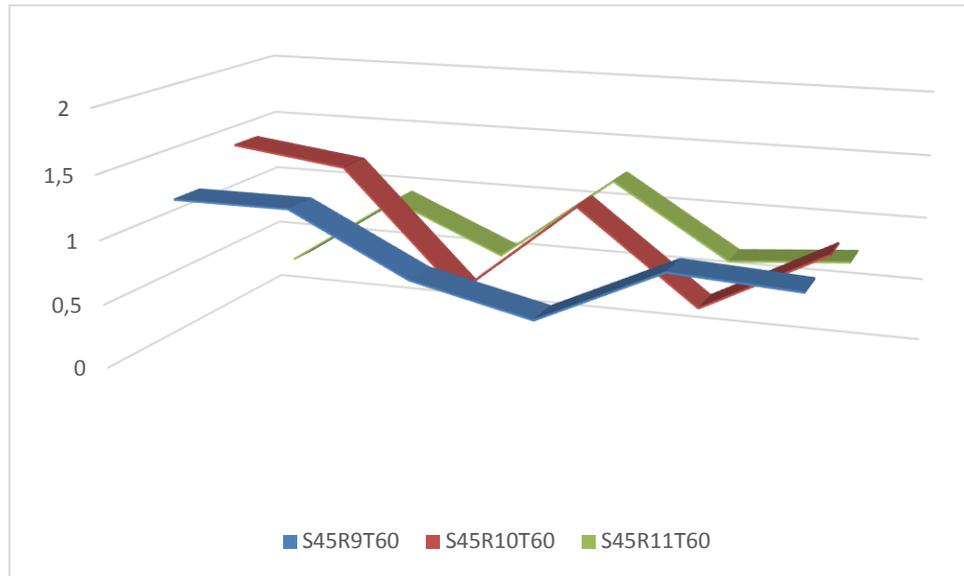


Figura 53 – Resistência ao impacto Izod (J/m) dos compósitos sem o uso de pigmentos

Tabela 8- Resistência ao impacto dos compósitos com o uso dos pigmentos em pó.

Ensaio dos impactos nas amostras dos compósitos em Pó  
Cores: Azul, Verde e Vermelho

Cores	Verde	Azul	Vermelho
Valores dos impactos (kJ/m <sup>2</sup> )	0,358	0,38	0,548
	0,437	0,607	0,811
	0,473	0,257	0,62
	0,441	0,69	1,854
	0,862	0,334	0,386
<b>Média associada as cores</b>	<b>0,514</b>	<b>0,454</b>	<b>0,844</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,199</b>	<b>0,186</b>	<b>0,585</b>

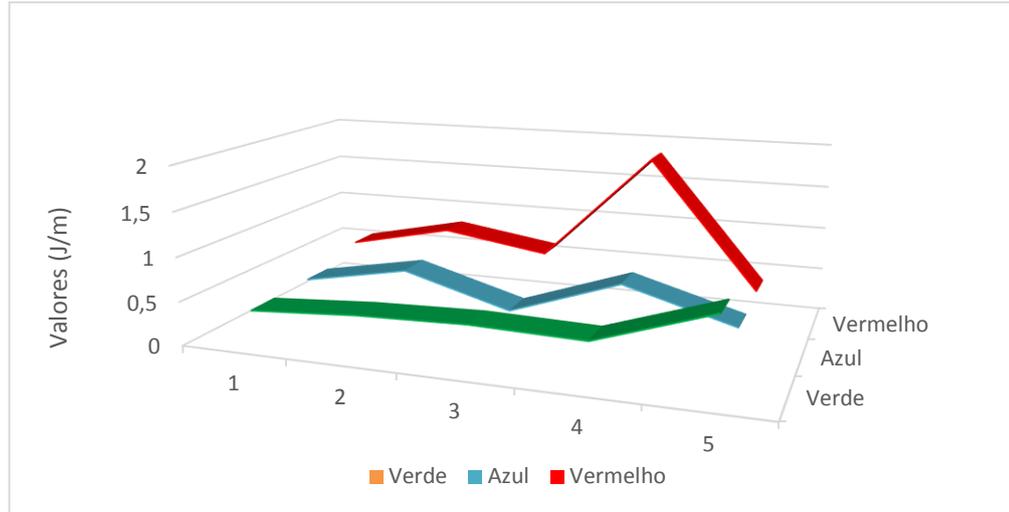


Figura 54 – Resistência ao impacto Izod (J/m) dos compósitos com o uso dos pigmentos em pó

Tabela 9- Resistência ao impacto dos compósitos com o uso dos pigmentos em gel.

Ensaio dos impactos nas amostras dos compósitos em Gel			
Cores: Azul, Verde e Vermelho			
Cores	Verde	Azul	Vermelho
Valores dos impactos (kJ/m <sup>2</sup> )	0,311	2,518	0,424
	0,468	0,402	0,274
	0,479	0,391	0,858
	0,424	1,635	1,098
	0,366	0,535	0,418
<b>Média associada as cores</b>	<b>0,410</b>	<b>1,096</b>	<b>0,614</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,071</b>	<b>0,949</b>	<b>0,348</b>

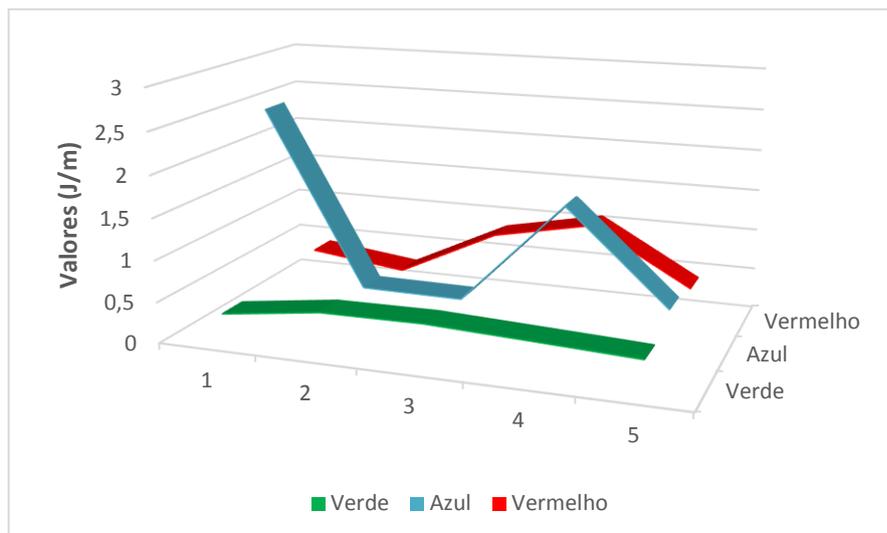


Figura 55 - Energia de impacto Izod dos compósitos com o uso dos pigmentos em gel

A resistência ao impacto é uma das mais importantes características do material em um projeto para prevenir as possibilidades de fratura com este tipo de solicitação (Santos, 2007).

Com base nos resultados obtidos percebe-se que a composição (S45R9T60) sem o uso de pigmentos, e a composição com o uso do pigmento em gel azul (G45R9T60), apresentou o melhor comportamento dúctil para amostras, apresentando maior resistência ao impacto em relação às outras formulações.

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 (Rabello, 2007).

#### 4.3.4 Expansão por Umidade (EPU)

O ensaio de expansão por umidade em fervura (EPU) foi realizado com o propósito de estabelecer correlações entre a expansão sofrida pelos resíduos, pigmentos e a resina de poliéster, ou seja, se as mesmas têm expansão muito elevada que poderiam influenciar de maneira negativa na aplicação deste compósito. A determinação da EPU seguiu a metodologia definida na NBR 13.818: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio - Determinação da Expansão por Umidade - Anexo J.

A citada norma prescreve requieima a 550 °C por duas horas e ensaio de fervura por 24 horas. A EPU é dada pela diferença de comprimento do corpo de prova após o ciclo de aquecimento e resfriamento, como mostra a Tabela 10

Tabela 10 – Resultados do ensaio de Expansão por umidade (EPU) dos compósitos

<b>COMPÓSITOS</b>	<b>Valor médio expansão (%)</b>	<b>Valor médio expansão (mm/m)</b>
S45R9T60	0,106	1,06
P45R9T60	0,145	1,45
G45R9T60	0,332	3,32
S45R10T60	0,214	2,14
P45R10T60	0,112	1,12
G45R10T60	0,107	1,07
S45R11T60	0,052	0,52
P45R11T60	0,049	0,49
G45R11T60	0,052	0,52

Pode-se observar pela Tabela 10, que os compósitos com 110 g de resíduos apresentaram valores de EPU semelhantes e com menor valor de EPU. Os valores foram semelhantes tanto para os compósitos com o uso de pigmento vermelho em pó e gel, quanto para o sem o uso de pigmentos. Todos os valores obtidos entram na faixa de valor de referência de 0,06% estipulado pela NBR 13818 (ABNT, 1997).

#### **4.3.5 Resistência ao Ataque Químico**

A resistência ao ataque químico foi verificada limpando a superfície da peça de teste com um solvente (acetona) e secando completamente antes de iniciar o teste. As substâncias de teste utilizadas foram o ácido clorídrico 3 e 18% (V/V), o ácido láctico 5% (V/V) e o hipoclorito de sódio. Colocaram-se os corpos de prova em um recipiente de vidro em contato com as substâncias de teste durante 24 horas (ácido láctico e hipoclorito de sódio) e 96 horas (ácido clorídrico) em recipiente de vidro com tampa como mostra a Figura 56, segundo a norma NBR 13816 (ABNT).



Figura 56 – Compósitos em teste de resistência ao ataque químico

Passados o tempo descrito, na norma NBR 13816 (ABNT) para as substâncias, foi realizado nos corpos de prova uma análise morfológica através de microscópio ótico sendo observado a reação sofrida por cada substância como mostra as Figuras 57 a 58.

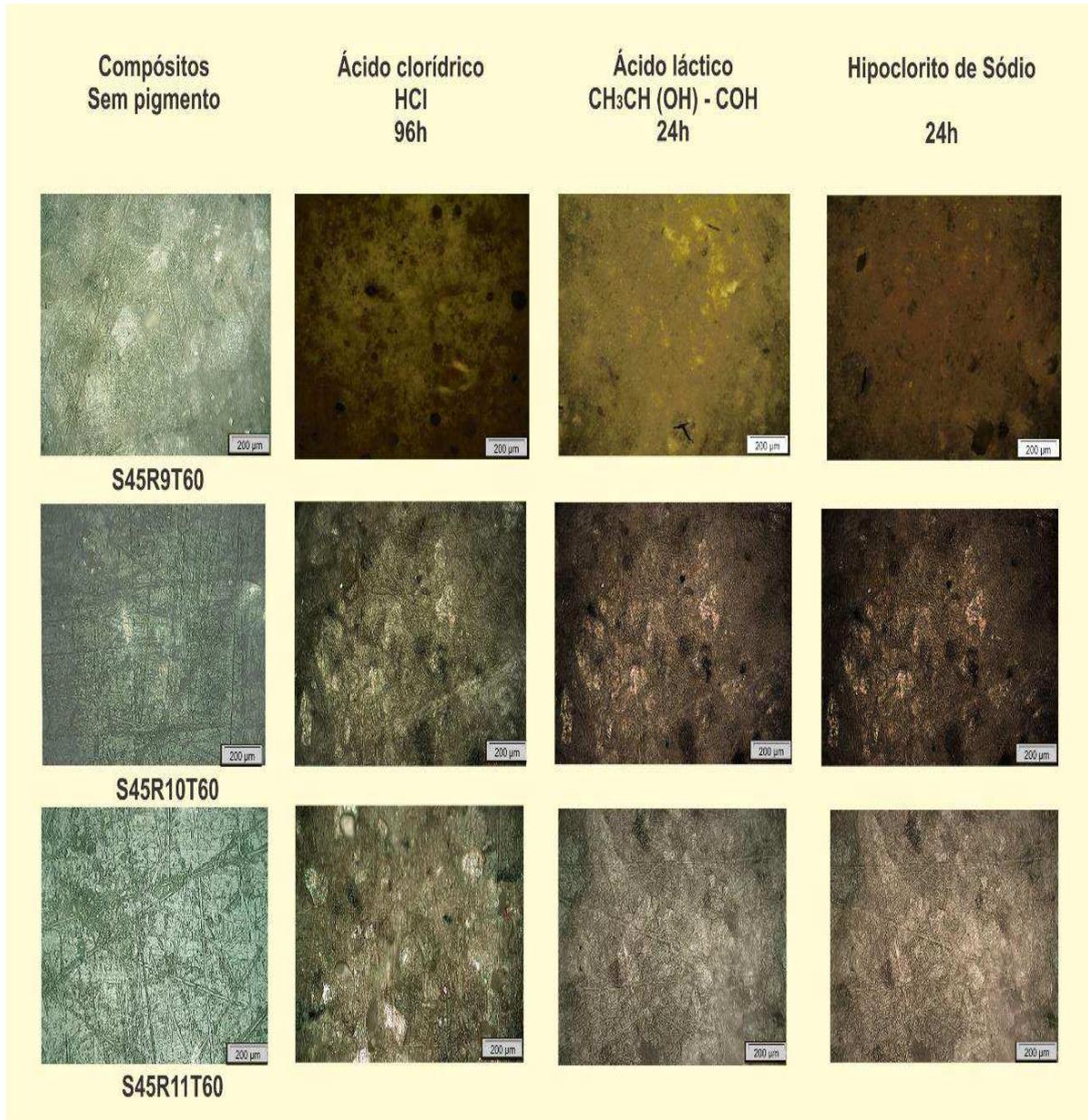


Figura 57 – Análise comparativa através de Microscopia ótica (MO) dos compósitos sem o uso de pigmentos, sobre a reação das substâncias

A Figura 57 apresenta os resultados de resistência ao ataque químico dos compósitos sem o uso de pigmento através de microscópio ótico. Aquele que frente aos agentes de pH ácido (Láctico e Clorídrico) utilizados na Norma NBR 13818 (Anexo H), os mesmos apresentaram classe média de resistência ao ataque químico (Classe B).

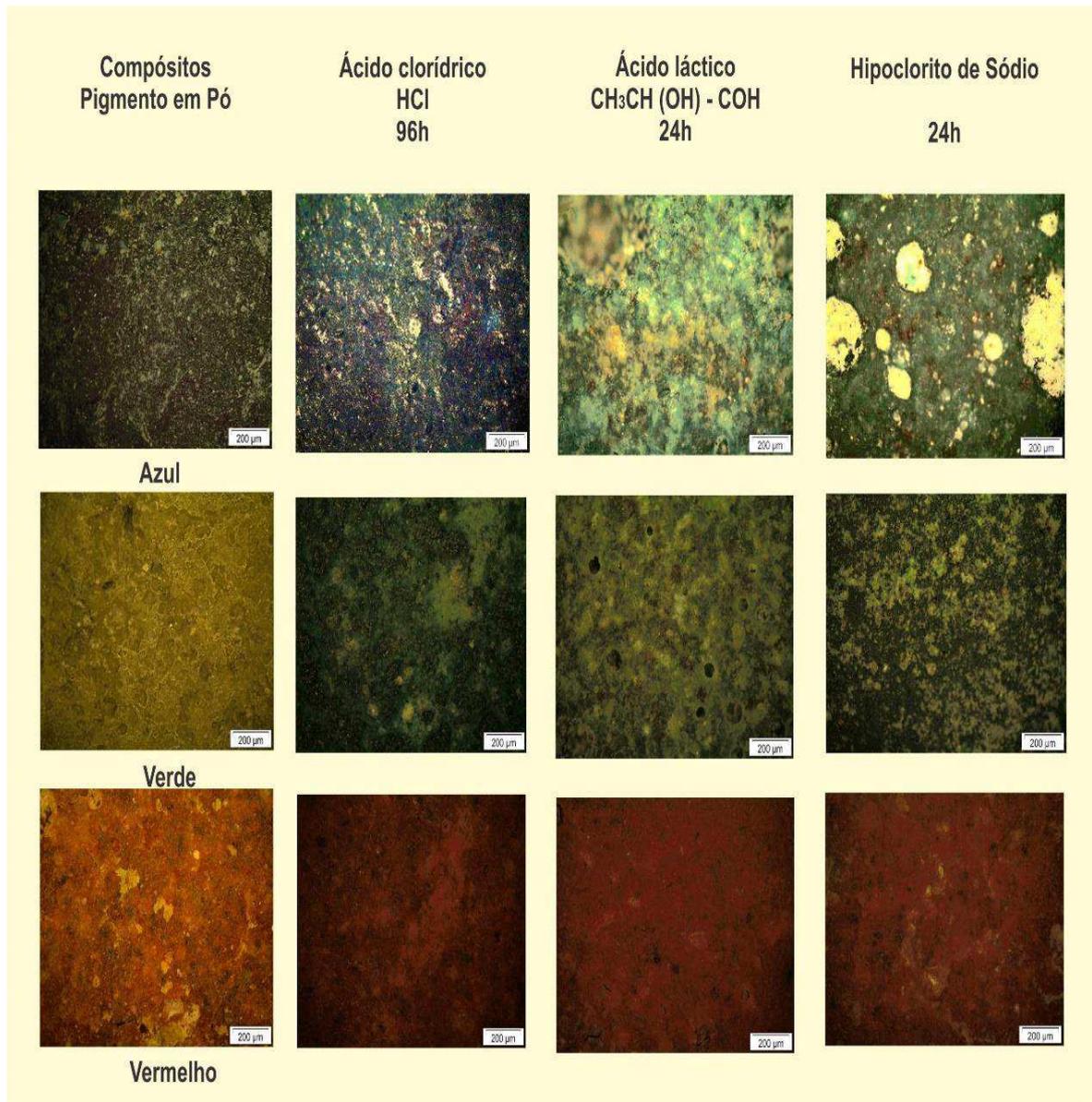


Figura 58 – Análise comparativa através de Microscopia ótica (MO) dos compósitos com o uso de pigmentos em pó, sobre a reação das substâncias

A Figura 58 apresenta os resultados de resistência ao ataque químico dos compósitos com o uso de pigmento em pó, através de microscópio ótico. Os compósitos que apresentaram menor ataque frente aos agentes de pH ácido (Láctico e Clorídrico) e o hipoclorito de sódio foram aqueles com pigmentos azul e vermelho, apresentando desta forma, classe mais elevada de resistência ao ataque químico (Classe A).

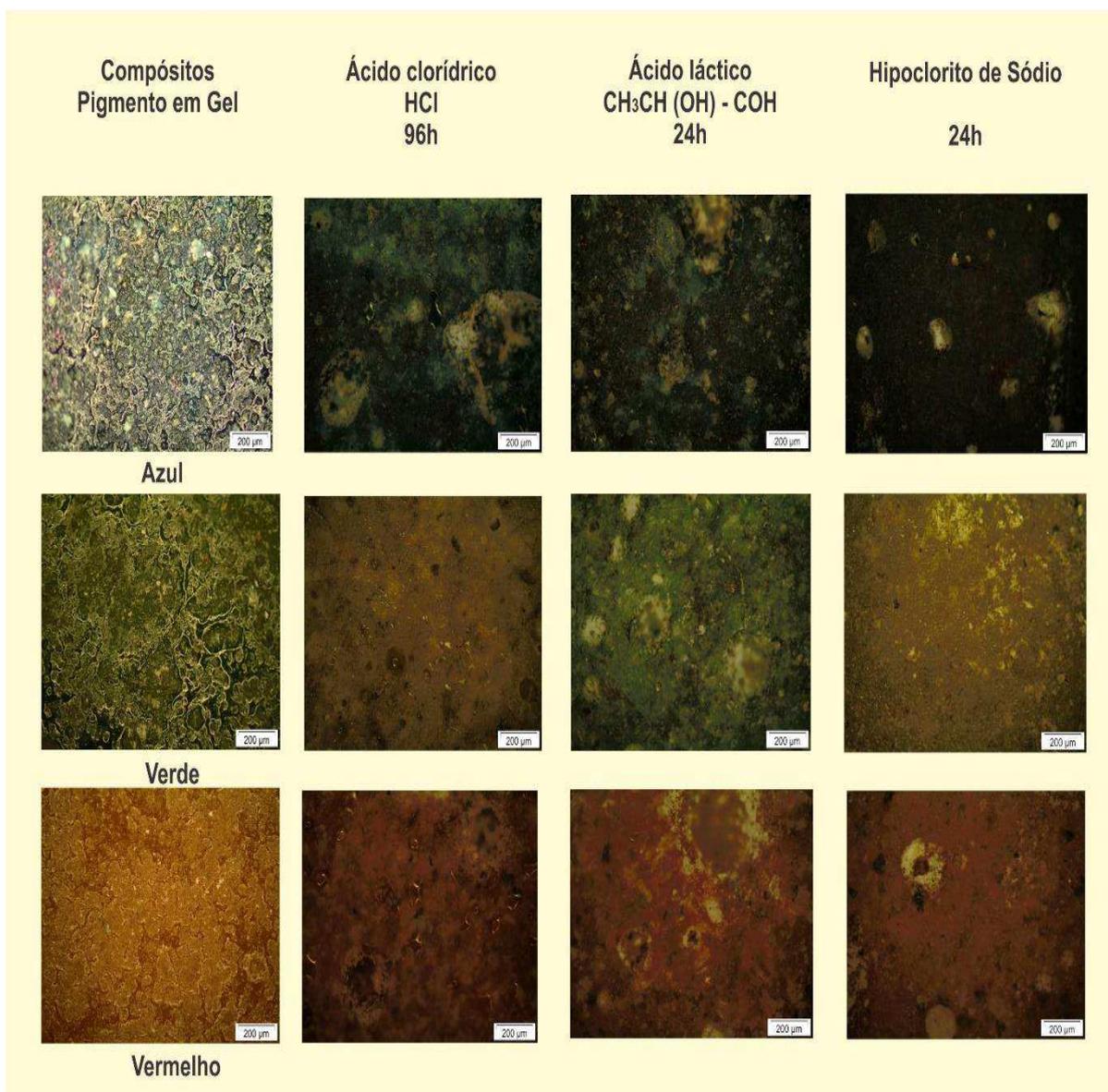


Figura 59 – Análise comparativa através de Microscopia ótica (MO) dos compósitos com o uso de pigmentos em gel, sobre a reação das substâncias

A Figura 59 apresenta os resultados de resistência ao ataque químico dos compósitos com o uso de pigmento em gel, através de microscópio ótico. Os compósitos que apresentaram menor ataque frente aos agentes de pH ácido (Láctico e Clorídrico) e o hipoclorito de sódio foram aqueles com pigmento vermelho, apresentando desta forma, classe mais elevada de resistência ao ataque químico (Classe A) e os demais (Classe B) classe média de resistência ao ataque químico.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS

#### 4.4.1 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) dos compósitos sem o uso de pigmentos

As Figuras de 60 a 62 mostram as curvas TG/DTG obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , dos compósitos sem o uso de pigmentos

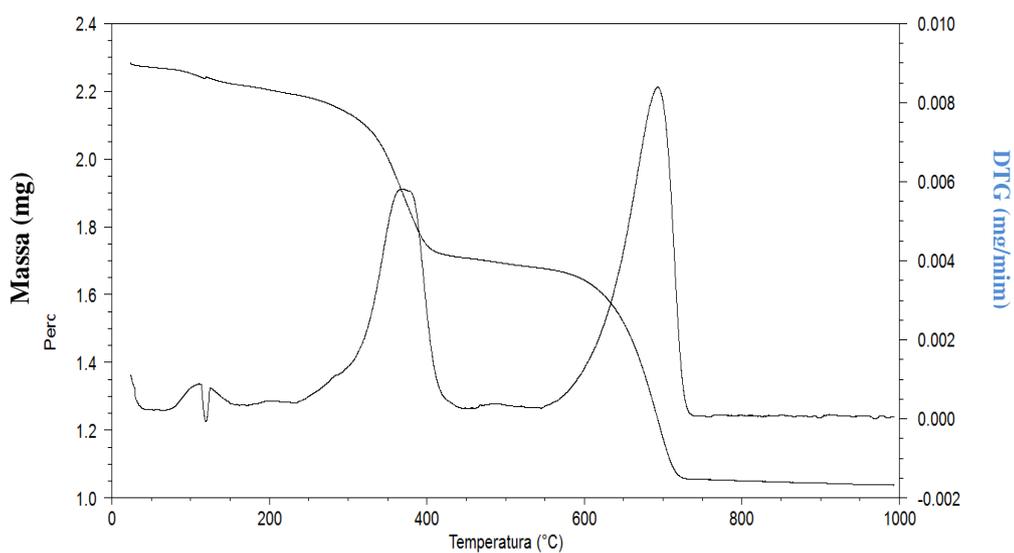


Figura 60- Curvas TG/DTG do compósito sem o uso de pigmento (S45R9T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

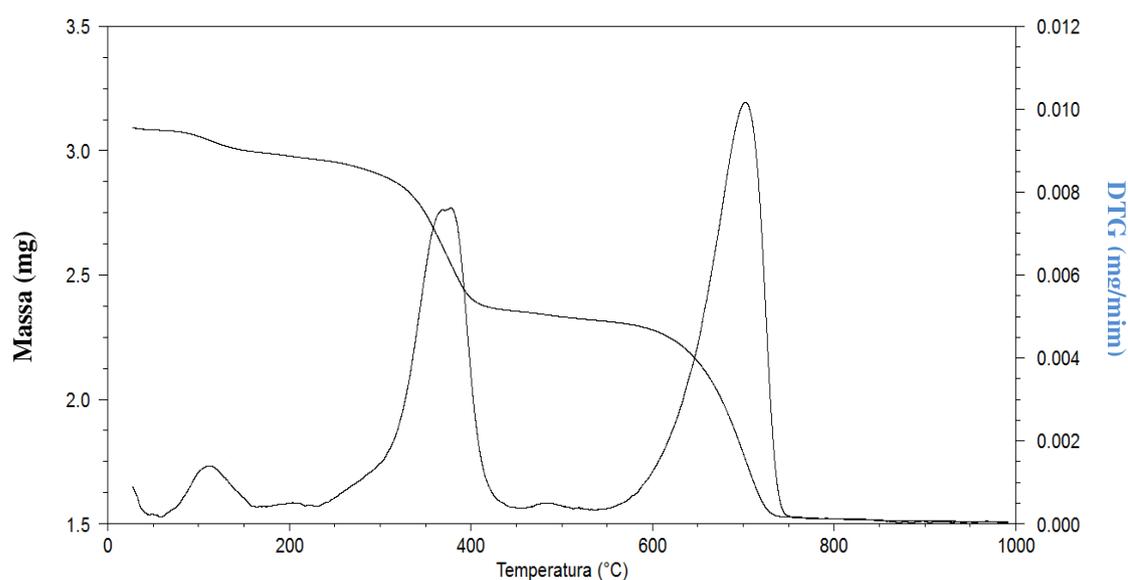


Figura 61 - Curvas TG/DTG do compósito sem uso de pigmento (S45R10T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

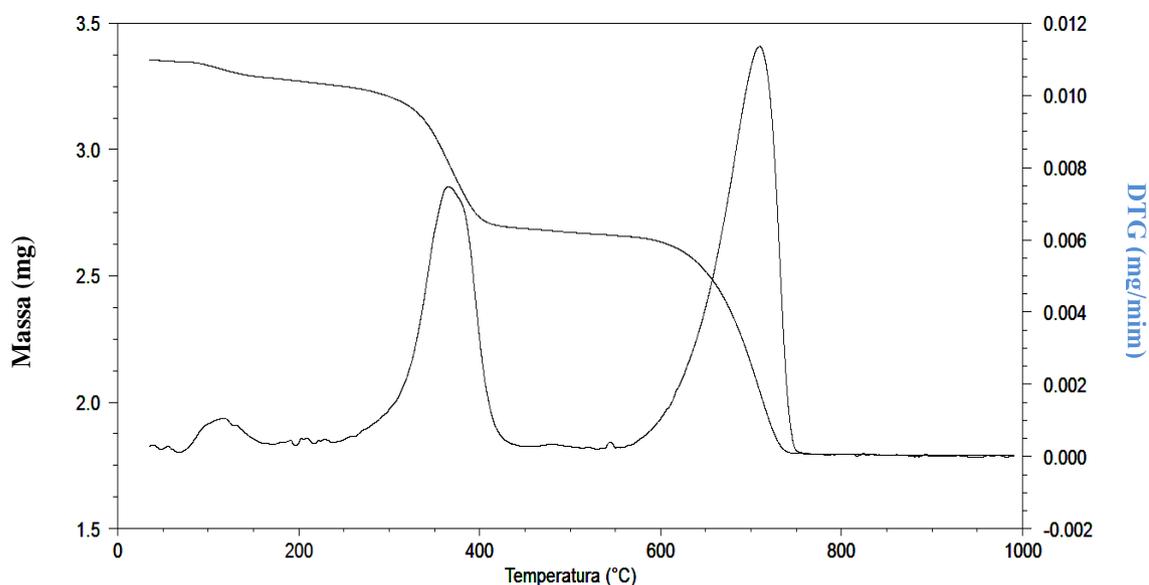


Figura 62 - Curvas TG/DTG do compósito sem uso de pigmento (S45R11T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

As Figuras de 60 a 62 apresentaram as curvas TG/DTG das composições S45R9T60, S45R10T60 e S45R11T60, respectivamente, onde se observa um perfil térmico semelhante, com perda de massa em 3 (três) etapas.

#### 4.4.2 Termogravimetria e termogravimetria derivada dos compósitos com o uso de pigmentos em pó

As Figuras 63 a 65, apresentam as curvas TG/DTG obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , dos compósitos com o uso de pigmentos em pó.

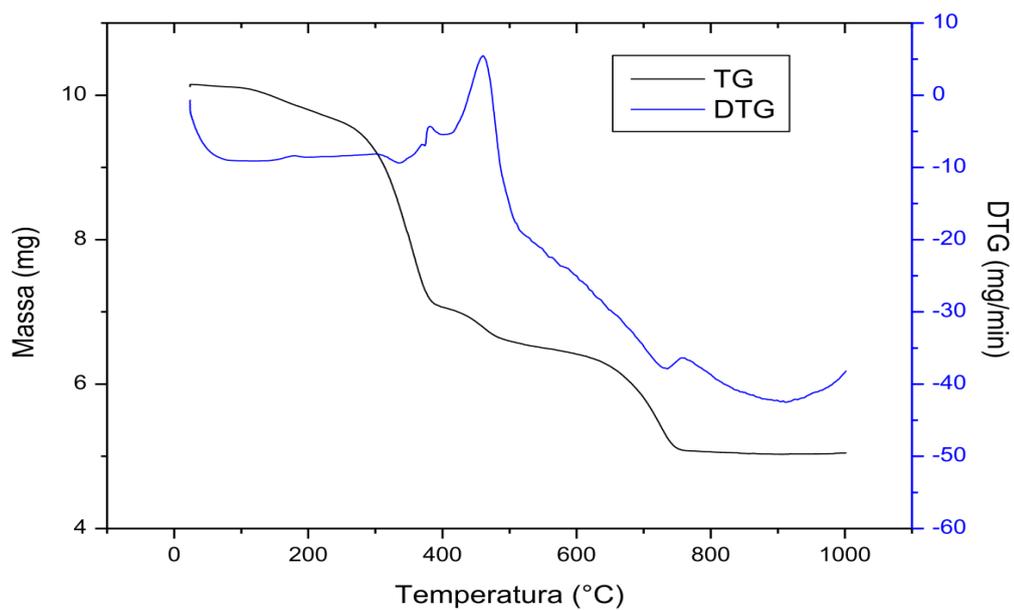


Figura 63 – Curvas TG/DTG do composto com o uso do pigmento em pó azul (P45R9T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

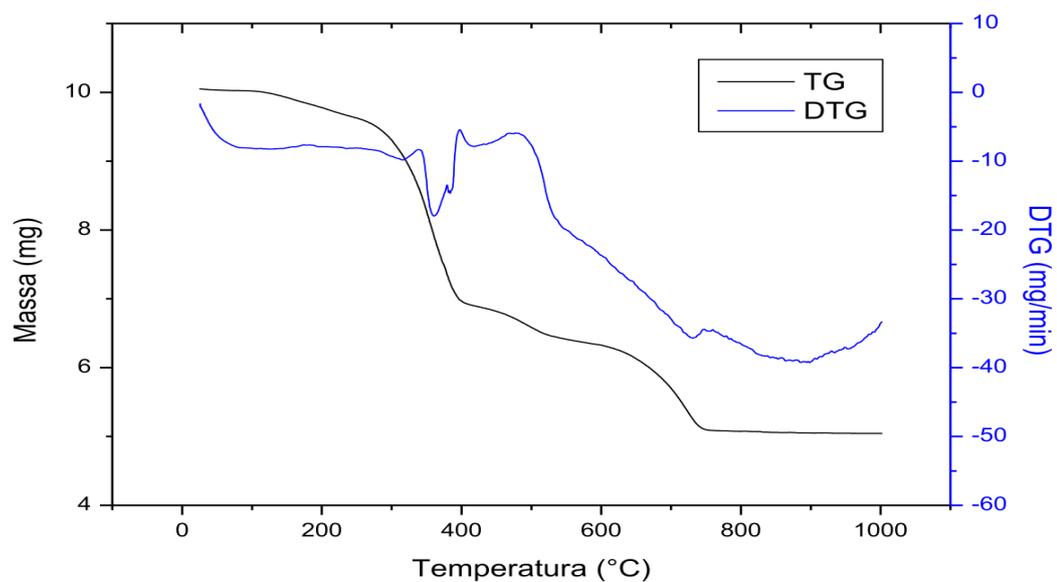


Figura 64 Curvas TG/DTG do composto com o uso do pigmento em pó verde (P45R10T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

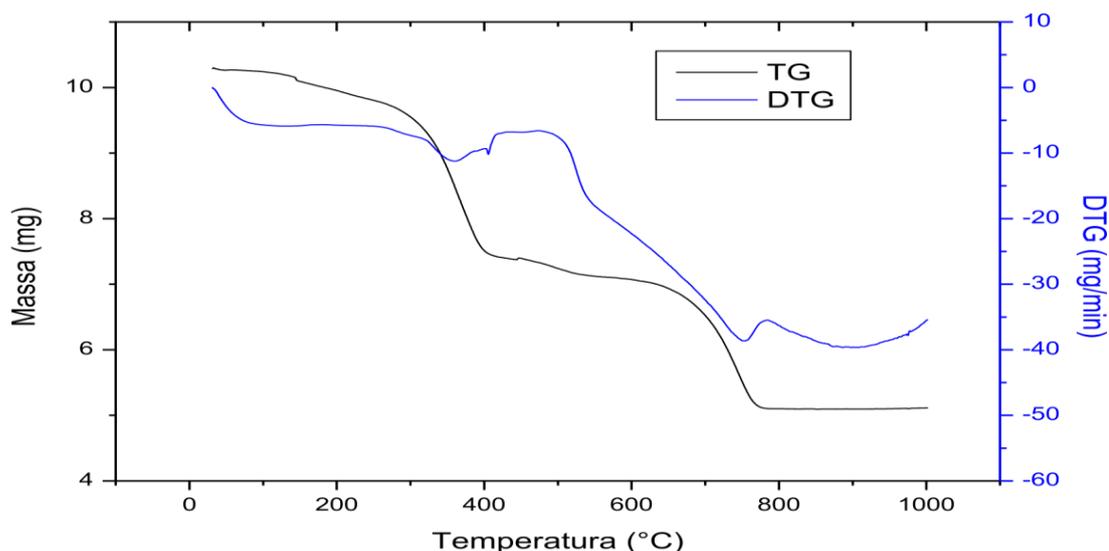


Figura 65 - Curvas TG/DTG do compósito com o uso do pigmento em pó vermelho (P45R11T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

As Figuras de 63 a 65 apresentaram as curvas TG/DTG das composições P45R9T60, P45R10T60 e P45R11T60, respectivamente, onde se observa um perfil térmico semelhante, com perda de massa em 3 (três) etapas.

#### 4.4.3 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TGA/DTG) dos compósitos com o uso de pigmentos em gel

As Figuras 66 a 68, apresentam as curvas TG/DTG obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , dos compósitos com o uso de pigmentos em gel.

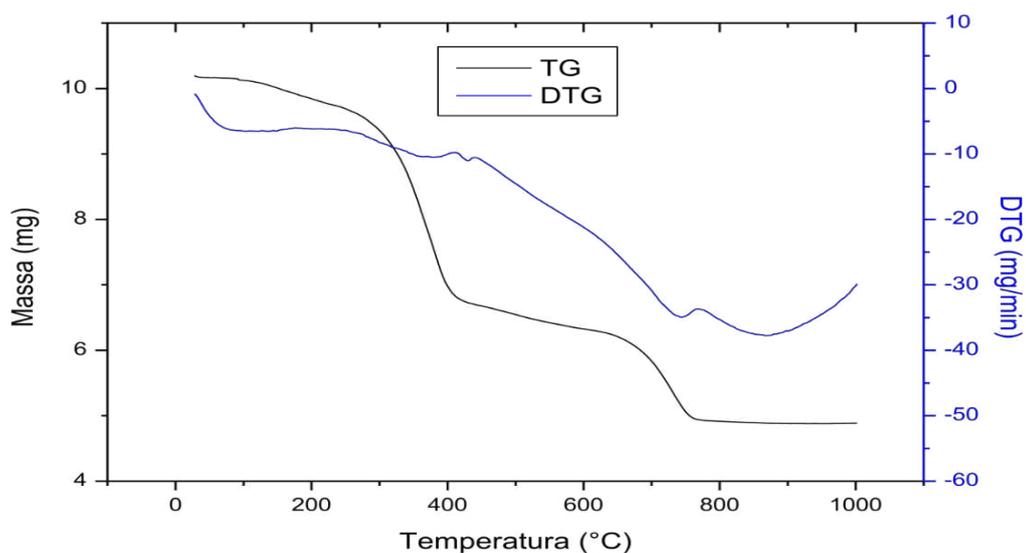


Figura 66 - Curvas TG/DTG do compósito com o uso do pigmento em gel azul (G45R9T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

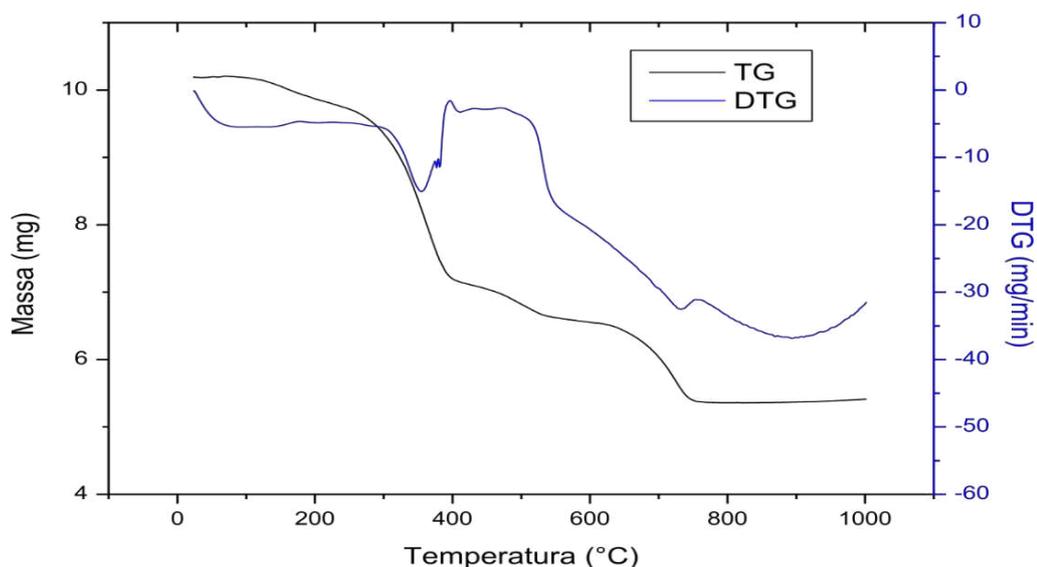


Figura 67 - Curvas TG/DTG do compósito com o uso do pigmento em gel verde (G45R10T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

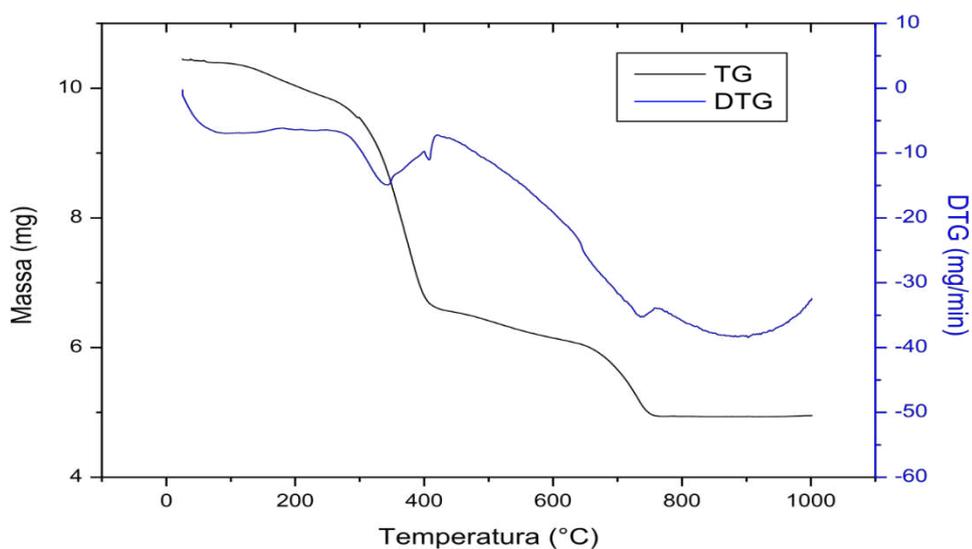


Figura 68 - Curvas TG/DTG do compósito com o uso do pigmento em gel vermelho (G45R11T60), obtidas à razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

As Figuras de 66 a 68 apresentaram as curvas TG/DTG das composições G45R9T60, G45R10T60 e G45R11T60, respectivamente, onde se observa um perfil térmico semelhante, com perda de massa em 3 (três) etapas.

A Tabela 11 apresenta os dados das decomposições térmicas de todos os compósitos estudados, sem o uso de pigmentos e com o uso de pigmentos em pó e gel.

Tabela 11 – Dados da decomposição térmica dos resíduos estudados à razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Amostra	Etapas de decomposição	Faixa de Temp. (°C)	Temp. de Pico (°C)	Perda de massa	
				%	mg
S45R9T60	1	12 – 195	108,3	3,3	0,1
	2	210 – 500	360,2	22,0	0,5
	3	510 - 796	645,6	28,0	0,6
P45R9T60	1	11 – 300	90,0	14,0	1,0
	2	300 – 400	320,0	29,0	2,0
	3	400 – 750	710,0	27,0	1,8
G45R9T60	1	26 – 260	90,0	7,0	0,5
	2	260 – 400	430,0	38,0	2,6
	3	400 – 780	760,0	24,0	1,6
S45R10T60	1	25 – 240	120,4	3,8	0,2
	2	245 – 490	342,3	20,6	0,6
	3	495 - 820	649,2	26,4	0,8
P45R10T60	1	26 – 290	100,0	10,0	0,7
	2	290 – 390	390,0	33,0	2,3
	3	390 - 740	730,0	24,0	1,6
G45R10T60	1	26 – 260	89,0	7,0	0,5
	2	260 – 380	370,0	33,0	2,3
	3	380 - 750	750,0	24,0	1,6
S45R11T60	1	45 – 252	148,2	3,2	0,1
	2	260 – 500	359,3	17,2	0,6
	3	510 - 800	330,5	26,0	0,8
P45R11T60	1	22 – 250	89,0	10,0	0,7
	2	250 – 400	440,0	33,0	2,3
	3	400 - 770	730,0	31,0	2,1
G45R11T60	1	30 – 270	100,0	10,0	0,7
	2	270 – 400	410,0	43,0	3,0
	3	400 - 740	720,0	24,0	1,6

Observa-se que os compósitos sem o uso de pigmentos e para aqueles com o uso de pigmentos em pó e em gel, apresentaram etapas semelhantes, onde a primeira etapa de decomposição de massa foi de aproximadamente 3,5% e 10% entre a temperatura ambiente e 250 °C e 300 °C, referente a possível volatilização de solventes presentes em todos os compósitos. Já a segunda etapa de perda de massa ocorre entre 210 °C e 500 °C, e refere-se à degradação da resina, a massa perdida nesta etapa variou de 16 a 22%. A terceira etapa de decomposição é a maior em todos os compósitos (entre 22 à 32%) e ocorre na faixa de 500 °C e 830 °C, acima desta temperatura se dá a decomposição dos carbonatos de magnésio, seguido da decomposição do carbonato de cálcio e sódio para os compósitos sem o uso de pigmentos, e decomposição do silicato de sódio para os compósitos com o uso de pigmentos em pó.

## **CAPÍTULO V**

### **Conclusões**

---

## 5. CONCLUSÕES

Considerando a proposta de desenvolvimento de compósitos com o uso de resíduos de granito, mármore e caulim, com o uso de pigmentos e utilização deste na produção de placas artificiais de matriz polimérica podemos concluir:

- A caracterização dos resíduos de caulim, mármore e granito, permitiram uma melhor elucidação das propriedades químicas e físicas dos compósitos estudados. Além de indicar a possibilidade do seu emprego na tecnologia proposta, contribui ambientalmente, pelo fato de encontrar destinação para estes resíduos, os quais são poluentes ao serem lançados diretamente na natureza, diminuindo, desta forma, os impactos ambientais.
- Na análise morfológica pode-se observar que as partículas dos resíduos mostram-se bem aderidas à resina naqueles onde não foram colocados pigmentos em pó. Os poros apresentados na micrografia podem ter surgido durante a preparação da amostra, resultantes do processo de mistura e a não aderência da resina com os resíduos e o pigmento;
- Quanto às propriedades físico - mecânicas, a absorção de água (AA%) não variou muito com a mudança do uso dos pigmentos e a quantidade de resíduos utilizados nos compósitos, e a maioria das amostras apresentaram absorção de água < 3,0, havendo relação direta com a porosidade aparente (PA%) e a resistência à flexão (TRF%), sendo classificados no grupo de absorção Ib ( $0,5 < Abs \leq 3,0$ ) segundo a Norma NBR 13.816;
- Comparando-se a quantidade de resíduos utilizados na confecção dos compósitos com o uso de pigmentos em pó e em gel, a morfologia não foi afetada significativamente, visto que os compósitos apresentaram a mesma estrutura porosa, constituída por aglomerados de formatos irregulares. O compósito com o uso do pigmento em pó verde se mostrou mais aderido à resina juntamente com os resíduos, já nos compósitos com o uso do pigmento em gel vermelho se mostraram com uma estrutura mais uniforme;

- Quanto a dureza, os compósitos sem o uso de pigmentos e aqueles com o uso de pigmentos em pó apresentaram escala de dureza de 4 a 5 Mohs. Já os compósitos com o uso do pigmento em gel, apresentaram escala de dureza de 5 a 6 Mohs, devido a união da matriz polimérica ao pigmento que possui por constituindo a mesma resina de poliéster utilizada nos compósitos;
- Com base nos resultados obtidos pela resistência ao impacto percebe-se que a composição (S45R9T60) sem o uso de pigmentos, e a composição com o uso do pigmento em gel azul (G45R9T60), apresentou o melhor comportamento dúctil para amostras, apresentando maior resistência ao impacto em relação às outras formulações;
- Os compósitos com 110 g de resíduos apresentaram valores menores e semelhantes de EPU (Expansão por umidade). Os valores foram semelhantes tanto para os compósitos com o uso de pigmento vermelho em pó e gel, quanto para o sem o uso de pigmento. Todos os valores obtidos entram na faixa de valor de referência de 0,06% estipulado pela NBR 13818 (ABNT, 1997).
- Para os resultados de resistência ao ataque químico frente aos agentes de pH ácido (Láctico e Clorídrico), os compósitos sem o uso de pigmentos apresentaram classe média de resistência ao ataque químico (Classe B), e os compósitos com o uso de pigmentos em pó e gel, obtiveram classe A de resistência, sendo aqueles com o uso do pigmento vermelho os que visualmente foram menos afetados.
- As curvas TG/DTG dos compósitos apresentaram um perfil térmico semelhante, com perda de massa em 3 (três) etapas e baixa estabilidade térmica.

Em virtude dos dados apresentados, é recomendável a fabricação de compósitos na forma de rochas artificiais, onde o uso de pigmento vermelho se mostrou mais adequado visualmente, já para o resultado de resistência à flexão, os compósitos sem o uso de pigmentos e aqueles com o uso de pigmento verde obtiveram valores maiores.

**SUGETÕES TRABALHOS FUTUROS**

---

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Formular outros compósitos que possuam outros tipos de resíduos para que da mesma forma que o desenvolvido nesta pesquisa, obtenha resultados satisfatórios;
- Testar outro tipo de resina como matriz polimérica;
- Estudar temperaturas e tempos de prensagem diferentes.



ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **Rochas Ornamentais no Século XXI**. Disponível: [www.abirochas.com.br](http://www.abirochas.com.br) 2010.

\_\_\_\_\_, 2013.

\_\_\_\_\_, 2014.

ACCHAR, W.; VIEIRA, F.A.; HOTZA, D. **Utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica branca**. Natal, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Philadelphia: ASMT, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13.816. **Placas cerâmicas para revestimento: terminologia**. Rio de Janeiro, 1997 a.

\_\_\_\_\_, 1997c.

BONDIOLI, F.; BARBIERE, L.; MANFREDINI, T. **Grey Ceramic Pigment (Fe, Zn) Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Obtained from Industrial Fly-Ash**. *Tile & Brick*, v.16, n.4, p.246-248, aug. 2000.

CABRAL, E.S.; FILHO, E. M. L.; ARAÚJO, R. B. **IMPACTOS AMBIENTAIS: Uma Abordagem das Atividades de Beneficiamento de Caulim na Região Borborema/Seridó na Paraíba**. Centro Científico Conhecer - ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Goiânia, vol.5, n.8, 2009.

CANDEIA, R. A. et al., **“Synthesis and Characterization of Spinel Pigment CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Obtained by the Polymeric Precursor Method”**, *Materials Letters*, v. 58, n. 5, pp. 569-572, 2004.

CANEVAROLO, J. S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo - SP: Artliber, 2006.

CARNEIRO, C.D.R. **O ciclo hidrológico como chave analítica interpretativa de um material didático em geologia**. Ciência e Educação, Campinas, 2011.

COSTA, G.; DELLA, V.P.; RIBEIRO, M.J.; OLIVEIRA, A.P.N; MOURO'S, G; LABRINCHA, J.A. **Synthesis of Black ceramic pigments from secondary raw materials**. *Dyes and Pigments*, v. 77p. 137-144, 2008.

CUNHA, J. D. et al., **“Influência da Temperatura em Pigmentos  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  Dopados com Níquel”**, In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Paraná, 2004.

HEINE, G. Industrial Inorganic Pigments. 2.ed. New York: Wiley, 1998. 285p.  
KUSVUAN, E., IRMAK, S., YAVUZ, H.I., SAMILI, A., ERBATUR, O. **Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye**, J. Hazard. Mater. B 119 (2005) 109.

IPEN, Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

LIMA, M.C.; KLUG, M.; STÜPP, V. **Fundamentos teóricos e práticos na análise por absorção atômica**. Tubarão: UNISUL, 2007.

LONG, D.A. The Raman Effect: **A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. John Wiley & Sons, 2002.

LUZ, A. B., CHAVES, A. P. **“Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel”** In: **Rochas e Minerais Industriais**, v. 01, Centro de Tecnologia Mineral. 2005.

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

MARTINS, M. A.P.M. Desenvolvimento de um compósito de material polimérico PE com a cinza pesada resultante da queima do carvão mineral. Tese de doutorado em Engenharia Química, Florianópolis, 2008.

MELLO, R.M. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granito como matéria-prima em cerâmica vermelha**. Dissertação de mestrado em Ciências na área de tecnologia Nuclear. IPEN, Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

MENDONÇA, P.T.R. **Materiais Compósitos e estruturas-sanduiche: projeto e análise**. Barueri, São Paulo: Manole, 2005.

MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; FERREIRA, H.C. (2005). **Use of granite sawing waste in the production of ceramic bricks and tiles**. Vol. 25, pág. 1149-1158.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays**. London: Elsevier, 2007.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais**. 1. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

NETO, A. A. B.; MELO, A. M. V.; **Desenvolvimento de projetos de produtos utilizando resíduos pétreos de rochas ornamentais**. Revista Eng Sanit Ambient , v.18 n.4, 2013.

OLIVEIRA, T. Y.M. **Estudo sobre o uso de materiais de construção alternativos que otimizam sustentabilidade em edificações**. Rio de Janeiro, 2015.

PALDÉS, R.J.A., **Aproveitamento de rejeitos de rochas ornamentais na arquitetura, e seu uso em vias públicas**. VII Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Anais do XXIII Simpósio Geologia do Nordeste; VII Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Fortaleza, 2009.

PINTO, K.N.C. **Reciclagem de resíduos de materiais compósitos de matriz polimérica: Poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro, Dissertação de mestrado**, São Paulo, 2002.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Editora Artliber. São Paulo, 2000.

RABELLO, M.S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

RIBEIRO, R.F.S., GONÇALVES, W.P., MORAIS, C.C.G., SANTANA, L.N.L., LIRA, H. L., NEVES, G.A., MENEZES, R.R. **Utilização do resíduo de granito em massas cerâmicas empregadas na obtenção de revestimento**. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Bahia, 2007.

RIBEIRO, C.E.G. **Produção de rocha artificial utilizando resíduo da indústria de mármore em matriz poliéster**. Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2011.

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

em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2015.

RODRIGUES, G. F.; ALVES, J. O.; TENORIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. **Estudo de resíduos de rochas ornamentais para a produção de materiais vítreos.** Revista Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 8, n. 3, 2011.

SANTOS, E. A. **Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Natal, 2007.

SALES, J. S. **Reaproveitamento de resíduos de granito, mármore e caulim em compósitos de matriz cerâmica para produção de placas de revestimento.** Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grand, 2012.93.p.

SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. **Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades.** Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. Polímeros, vol. 20, nº 3, p. 194-200, 2010.

SAVASTANO, JR. H.; SANTOS S. F., **Produtos de Fibrocimento.** In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil: e princípios de ciências e engenharia de materiais.** 2.ed. São Paulo: Ibracon, v.2, p.1023 – 1043, 2010.

SILVA, A.L.B. **Caracterização ambiental e estudo do comportamento do chumbo, zinco e boro em área degradada por indústrias cerâmicas – Região cerâmica – São Paulo, 2001.**

SILVA, R.A. **Avaliação da perda de coloração artificial de ágatas,** Porto Alegre, 2006.

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

SILVA, A.; VIDAL, M.; PEREIRA, M. **Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim.** *Rem: Rev. Esc. Minas* [online]. 2001, vol.54, n.2, pp. 133-136. Disponível em: [www.scielo.br](http://www.scielo.br), Acesso em: 30 de novembro de 2010.

SILVA, L. C. T.; GARCEZ, M. R. Compósitos de Engenharia de Matriz Polimérica. In: Isaia, G. C. **Materiais de Construção Civil: e princípios de ciências e engenharia de materiais**. 2.ed. São Paulo: Ibracon, v.2, p.1481-1522, 2010.

SILVA, P.A. Desenvolvimento e aplicação de compósitos ao design de mobiliário. Dissertação de mestrado em design industrial tecnológico, Cavillã, 2009

SCHABBACH, **Utilização da espectrofotometria na caracterização e predição de cores de esmaltes cerâmicos monocromáticos opacos**. Tese de Doutorado, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004

STEFANI, R. **Pigmentos Cerâmicos de Cromo-Estanho**. Tese de Doutorado, São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1997.

TEIXEIRA, M.G. **Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira**. Dissertação de mestrado em tecnologia ambiental no processo produtivo. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

WILSON, I. R.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. **Kaolin and halloysite deposits of Brazil Clay Minerals**, Clay Minerals, London, v. 4, p. 697-716, 2006.

XAVIER, G. de Castro; JÚNIOR, F. Saboya; ALEXANDRE, Jonas. (2003). **Otimização por planejamento factorial 32 dos ensaios físicos-mecânicos das misturas de resíduo de granito na massa cerâmica vermelha moldados por prensagem**. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa/PB. 2003. Anais...João Pessoa/PB: ABCP – Associação Brasileira de Cerâmica, p.180-187, 2003.



## Boletim técnico Catalisador



### BRASNOX® TBPB

#### BOLETIM TECNICO

O BRASNOX® TBPB é a forma líquida, altamente pura, do peróxibenzoato de terc butila. Este produto é amplamente usado como um iniciador de reações em radicais livres de polimerização. O BRASNOX® TBPB oferece as seguintes vantagens:

- Pureza excepcional
- Contém baixo hidroperóxido
- Contém baixo teor de água
- Reatividade à baixa temperatura ambiente

#### PROPRIEDADES TÍPICAS

Aspecto.....	Líquido Incolor levemente Amarelado
Oxigênio Ativo (%).....	>8,07
Concentração (%).....	>98,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> , 25°C).....	1,04
Solúvel em.....	Álcoois, ésteres, cetonas, hidrocarbonetos clorados
Insolúvel em.....	Água
Parcialmente solúvel em.....	Glicóis
SADT (Temperatura de Decomposição em Auto-aceleração) (°C).....	60
Temperatura de Estocagem (°C).....	25

#### APLICAÇÃO

O BRASNOX® TBPB é uma fonte altamente eficiente de radicais livres em temperaturas que vão de moderada à alta. Sendo assim, este composto de peróxido pode ser usado como iniciador de polimerização ou copolimerização para a produção de polietileno, poliestireno e poliacrilatos. O BRASNOX® TBPB deve ser considerado, em todas as polimerizações de monômeros e resinas, com insaturação de vinila.

#### POLIÉSTERES INSATURADOS

O BRASNOX® TBPB é uma excelente escolha para uso como iniciador em altas temperaturas (120 - 160°C) de cura de sistemas de resina de poliéster insaturado. Quando o BRASNOX® TBPB é usado em níveis de 0,2-1,0% (com peso de resina) em SMC, BMC e outros componentes pré-misturados, foi observada uma longa vida. O BRASNOX® TBPB é excepcionalmente solúvel no sistema resina monômero. A temperatura eficiente de operação de cura de sistemas de resina poliéster insaturada

Tel: 55 11 4591-3444

e-mail: [polinox@polinox.com.br](mailto:polinox@polinox.com.br)

site: [www.polinox.com.br](http://www.polinox.com.br)



pode ser diminuída no uso do BRASNOX<sup>®</sup> TBPB através da adição de não mais de 0,1% dos 6% da solução de octoato de cobalto da resina, antes da adição do peróxido. Um efeito semelhante pode ser produzido com o uso de 2,4-Pentanodiona em níveis de 0,1 - 0,5% (com peso de resina). Ao contrário de outros promotores, o 2,4-Pentanodiona pode ser pré-misturado com o BRASNOX<sup>®</sup> TBPB antes da adição ao sistema de resina.

O BRASNOX<sup>®</sup> TBPB também pode ser combinado com outros peróxidos de temperaturas de operação mais baixas, como o peróxido de dibenzoíla ou outros peroxiesteres, a fim de obter ciclos de cura menores ou temperaturas mais baixas de moldagem. Deve-se manter em mente que o uso de co-iniciadores ou promotores com o BRASNOX<sup>®</sup> TBPB pode resultar em menor vida útil catalisada do componente da resina.

### MONÔMEROS E POLÍMEROS VINILA

O BRASNOX<sup>®</sup> TBPB pode ser uma iniciador altamente eficiente para a polimerização ou co-polimerização de monômeros metil metacrilato, acrilonitrila, isopreno, estireno-butadieno, alceno e alceno clorado. Polietilenos de baixa densidade com excelentes propriedades mecânicas podem ser obtidos quando iniciados com o BRASNOX<sup>®</sup> TBPB. Até 0,3%, o BRASNOX<sup>®</sup> TBPB pode ser usado com temperaturas de operação que variam de 80-185°C. Poliestireno de alto peso molecular pode ser produzido pelo uso do BRASNOX<sup>®</sup> TBPB em combinação com o peróxido de dibenzoíla.

### OUTROS USOS

- Vulcanização de elastômeros de borracha e silicone.
- Fabricação de óleos secantes e formulações de revestimento.
- Sínteses orgânicas que exigem radicais livres para reações conjuntas dos componentes alcenos e parafínicos, e derivados fenólicos.

### CARACTERÍSTICAS DA CURA

Um teste de reatividade com uma resina vinil éster forneceu os seguintes resultados:

Temperatura: 75°C  
 Resina éster vinílica  
 Acelerador % : 0.6% (1% cobalto) + 0.4% DMA (10%)

Iniciador	Tempo para pico mínimo	Pico exotérmico temp °C
<b>BRASNOX<sup>®</sup> TBPB</b>	<b>11</b>	<b>194</b>

### DADOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA (meia-vida em benzeno):

Temperatura	70	80	90	100	110	120	130	140
Horas	600	190	59	18	6	2	0,5	0,2

Tel: 55 11 4591-3444

e-mail: [polinox@polinox.com.br](mailto:polinox@polinox.com.br)

site: [www.polinox.com.br](http://www.polinox.com.br)





Os dados de meia-vida são gerados pelo uso de 0,2 mols/litro de peróxido específico dissolvido em um solvente, geralmente benzeno. A meia-vida deste peróxido altamente diluído é o tempo necessário para a decomposição de metade do peróxido. A taxa de decomposição é diretamente relacionada à taxa de geração de radicais livres, e estes dados de meia vida podem oferecer diretrizes na seleção de peróxido melhorado para uma determinada aplicação. Estes dados de meia vida são específicos ao solvente usado, e aplicam-se à decomposição térmica, e não só à decomposição ativada.

---

### MAIS INFORMAÇÕES SOBRE PRODUTOS

---

Tel: 55 11 4591-3444  
e-mail: [polinox@polinox.com.br](mailto:polinox@polinox.com.br)  
site: [www.polinox.com.br](http://www.polinox.com.br)

Tel: 55 11 4591-3444

e-mail: [polinox@polinox.com.br](mailto:polinox@polinox.com.br)

site: [www.polinox.com.br](http://www.polinox.com.br)

REVISÃO 01 - 30/10/2009

**Anexo 2**  
**Boletim técnico Resina**

---

**BOLETIM TÉCNICO****RESINA POLIÉSTER UCEFLEX UC 2636**

**ASPECTO:** líquido viscoso, ligeiramente amarelado.

**DESCRIÇÃO :** Resina de Poliéster insaturada, ortoftálica, de média reatividade , média viscosidade, tixotrópica, não acelerada, de cura rápida e uniforme durante a polimerização e excelentes propriedades mecânicas finais.

**ESPECIFICAÇÕES**

Variáveis	Unidade	Valores
Viscosidade (25°C)	cP	1.000 - 1.500
Gel-Time <sup>(1)</sup> (25°C)	min.	9 - 15
Teor de Estireno	%	35 máx.
Índice de Tixotropia (25°C)	-	1,15 mín.

(1) catálise para obtenção do gel-time : 100 g de resina pura à 25 °C , com 0,9 c.c. de peróxido de metilil cetona ( PMEK ) e 0,6 c.c. de Cobalto a 6 %.

**VALORES TÍPICOS**

Variáveis	Unidade	Valores
Densidade (25/4°C)	-	1,10 - 1,20
Índice de Acidez	mgKOH/g	30 máx.
Resistência à Tração no Ponto de Ruptura <sup>(2)</sup>	Kgf/cm <sup>2</sup>	700 mín.
Resistência à Flexão <sup>(2)</sup>	Kgf/cm <sup>2</sup>	1.000 mín.

(2) resultados típicos da resina curada com reforço ( 30% de fibra de vidro, tipo manta )

**APLICAÇÃO :**

- Produção de Gel Coats, vernizes

**PRAZO DE VALIDADE :** 4 meses a partir da data de fabricação desde que, armazenada a temperatura ambiente em local coberto, arejado e protegido dos raios solares e umidade.

As informações deste catálogo foram obtidas através dos valores médios dos testes realizados e podem ser alterados sem prévio aviso.





26/10/2007

Date: 09/14/2007

MSDS # 00

Revision Date:

Revision # 00

## MATERIAL SAFETY DATA SHEET

### SECTION I – IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE / PREPARATION / MANUFACTURER

Material name: ProSil  
Material use: Primer Agent  
Prepared by: Friedrich Georg Mittelstadt, Chemist, Technical authority.  
Manufactured by: Dentscare Ltda, Avenida Edgar Nelson Meister, 474, Joinville, Brazil.  
Contact if there is an emergency: 55 47 3441 6100

### SECTION II – COMPOSITION / INFORMATION OF THE INGREDIENTS

Substance:	CAS. #	CONTENTS
Ethanol	64-17-5	80- 90 %
3-methacryloyloxypropyl-trimethoxysilane	2530-85-03	1-2%

### SECTION III – HAZARDS IDENTIFICATION

Flammable.

### SECTION IV – FIRST AID MEASURES

Inhalation: Remove to fresh air.  
Skin Contact: Clean the skin with water and soap. Seek medical attention.  
Eye Contact: Flush eyes with plenty of water (10-15 min.). Call a physician.  
Ingestion: Give large amounts of water. No hazards anticipated from swallowing small amounts incidentally to normal handling.  
Further information: If you feel unwell, seek medical advice (show this safety data sheet).

### SECTION V – FIRE FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media	Water fog, carbon dioxide, foam, dry chemicals
Extinguishing media to avoid	Do not use direct water stream.
Further information	Flammable liquid. Keep possible ignition sources away from vapours.

### SECTION VI – ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Dispose of according to local and national regulations.  
Clean up with absorbent material such as sawdust, diatomaceous earth or universal absorbents.  
Do not allow to flow off into the drains or waters.

### SECTION VII – HANDLING AND STORAGE

Handling Precautions: Only adequately trained personnel should handle this product.  
Keep out of reach of children.

Storage Conditions: Keep containers tightly closed. Store at 5 - 20°C/ 23°- 68°F).

Fire- and explosion protection: Keep away from sources of ignition.



#### SECTION VIII – EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Respiratory Protection: Not required.  
 Hand Protection: Gloves.  
 Eye and Face Protection: Wear goggles and a mask.  
 Technical measures: Ventilation should be sufficient.

#### SECTION IX – PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance: colourless liquid  
 Specific gravity: 0,869g/cm<sup>3</sup>  
 Vapour pressure: 59 mbar (20°C)  
 Flash point: 24 °C (closed cup)  
 Explosion limits: 3.5% - 15%  
 Auto ignition temperature: 460 °C  
 Water solubility: miscible in all proportions

#### SECTION X – STABILITY AND REACTIVITY

Stability: Product stable in normal storage conditions.  
 Hazardous Decomposition Products: None under conditions of storage and use.  
 Hazardous reactions: None, if used in accordance to instructions.  
 Further information: The product is flammable. Avoid ignition sources such as flames or spark producing equipment.

#### SECTION XI – TOXICOLOGICAL INFORMATION

**Acute toxicity:** Oral LD50 for rats: > 7000mg/kg  
 No hazards anticipated from swallowing small amounts incidentally to normal  
**Further information:** Do not breathe vapour. Signs and symptoms of excessive exposure may be narcotic effects.

#### SECTION XII – ENVIRONMENTAL INFORMATION

No ecological problems to be anticipated if properly handled and used.

#### SECTION XIII – DISPOSAL CONSIDERATIONS

Disposal Method: In accordance with the governmental regulations of your country.

#### SECTION XIV – TRANSPORT INFORMATION

Transport at land	ADR 3	RID 3
Packing Group	II	
Air Transport	ICAO/ IATA- DGR Class 3	
	Labels Flamm, liquid	
	Packing group II	
Passenger airplane	Packing instruction 305	
	Max.	5L
Cargo Airplane	Packing Instructions 307	
	Max	60L



#### SECTION XV – REGULATORY INFORMATION

Hazard designation  
Risk phrases R10 Flammable

#### SECTION XVI – OTHER INFORMATION

Professional Use only. The information and recommendations are based on the MSDS and information of the raw material manufacturers. Dentscare Ltda, Tax ID 05.106.945/0001-06, takes no responsibility for the accuracy of this information or for the need for further information.