

## **PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PEDRA COMPOSTA**

G. D. Leirose

F. S. Lameiras

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN

Avenida Presidente Antônio Carlos, 6.627, Campus da UFMG - Pampulha –

CEP 31270-901, Caixa Postal 941 - CEP 30161-970, Belo Horizonte – MG.

E-mail: danileirose@yahoo.com.br

### **RESUMO**

A pedra composta é um produto cerâmico similar ao granito ou ao mármore naturais. Ela é obtida a partir de granulados silícicos ou calcáreos com diferentes granulometrias. Este material apresenta a mesma aplicabilidade das pedras naturais sendo utilizada, principalmente, como revestimento interno. A exploração do itabirito (um minério de ferro) na região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais gera grande quantidade de resíduos. Uma possível utilização desses resíduos é para obtenção de pedra composta. Este trabalho visa à caracterização da pedra composta para comprovação da eficácia do processamento. Utilizou-se, primeiramente, quartzo natural como matéria-prima. A padronagem das amostras, confirmada pelos espectros de IV e difratogramas, garantem a reprodutibilidade do processamento aplicado. Além disso, verificou-se homogeneidade, baixa porosidade e alta resistência do material por meio de sua caracterização estrutural. Dessa forma, pode-se dizer que o processamento escolhido é adequado, qualificando a aplicação desta metodologia para o uso de resíduos.

Palavras chaves: Pedra composta; Reciclagem; Quartzo; Processamento

## INTRODUÇÃO

A pedra composta, comumente chamada de pedra artificial ou pedra industrializada, é fabricada com agregados naturais, que podem representar 91 a 96% da massa total. Ela é obtida a partir de particulados silícicos ou calcáreos com diferentes granulometrias (menores que 10mm). Frações desses materiais são misturadas com resina de poliéster e aditivos para formar uma pasta, a qual é colocada em moldes e vibrocompactada a vácuo, seguido do processo de cura<sup>(1)</sup>. Este processo permite a obtenção direta de chapas de várias espessuras e dimensões. O uso do quartzo proveniente de resíduos de mineração para a produção de pedra composta é uma possibilidade que desperta bastante interesse.

O itabirito é um minério de ferro amplamente explorado na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. Como resíduo dessa exploração tem-se quartzo com 8 a 15% de óxido de ferro finamente granulado. Atualmente, uma parte desse resíduo é utilizada para preenchimento de cavas de mineração e outra parte é estocada em barragens<sup>(2)</sup>. A aplicação deste resíduo na geração de um novo produto, como a pedra composta, pode reduzir a necessidade da estocagem em barragem. E esta questão se torna ainda mais relevante em Minas Gerais, uma vez que é importante encontrar maneiras de agregar valor aos resíduos, porque isso será imprescindível para a atividade econômica das regiões onde as minas se encontram, após a sua exaustão. Além disso, a questão ambiental tem sido relevante na indústria de mineração, que busca novas tecnologias para redução do impacto ambiental de suas atividades e diminuição de seus resíduos.

Esse produto, que já é comercializado em larga escala na Europa e nos Estados Unidos, tem aparência estética similar à pedra natural, porém controlável e mais uniforme. As resistências à flexão e à tração são mais altas que aquelas da pedra natural. A dureza é semelhante e é isenta de poros. O aproveitamento das reservas de matérias-primas é alto, porque o processo de fabricação utiliza granulados. Essas características, vistas como vantagens pelos consumidores e órgãos ambientais, reservam à pedra composta um lugar de destaque na construção civil em seu uso como revestimento de paredes e pavimentação.

## METODOLOGIA

### MATERIAIS E PROCESSAMENTO

Para a preparação das amostras utilizou-se quartzo fornecido pela empresa Ecoart em três granulometrias diferentes e resina polimérica insaturada cristal fornecida pela Fibercenter. Os aditivos empregados foram silano organofuncional (nome comercial Dynasytan, fonte Evonik), dimetilanilina (DMA, fonte Fibercenter) e acelerador de cobalto 6% (fonte Fibercenter).

A preparação padrão da pasta inicia-se com a mistura das frações das partículas de quartzo com a resina, de forma a se obter um filme uniforme de resina nas superfícies das partículas. A uniformização da mistura é feita manualmente com o auxílio de uma espátula em um recipiente de vidro. Em seguida, é feita a adição do silano organofuncional, DMA e acelerador de cobalto

O material a ser prensado é colocado em uma matriz como a esquematizada na Figura 1. Este conjunto é levado a uma prensa hidráulica manual de capacidade de 830MPa onde é feita a compactação do material.

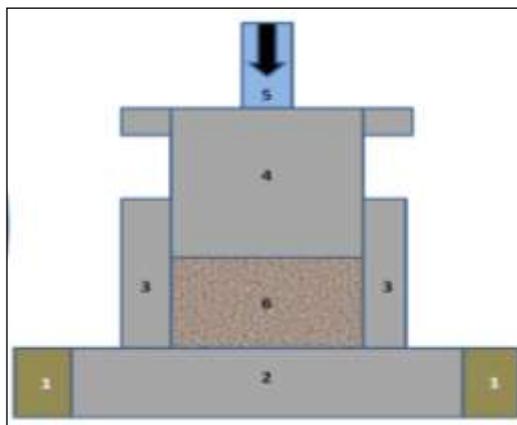


Figura 1. Desenho esquemático da matriz de prensagem em corte transversal, constituída de uma base (2) e seu suporte (1), tubo cilíndrico (3) e um punção cilíndrico (4). A punção da prensa (5) aciona o pistão (4). Massa de material e resina sob prensagem (6).

Um vibrador do tipo pneumático é colocado sob a plataforma da matriz para promover melhor acomodação das partículas, aumentando a densidade do material. Esse vibrador, da marca Brunialti modelo NTP 25B, produz movimentos de vibração verticais na matriz. Ele é operado a 2 bar (2600 vibrações por minuto, força de 190N).

A fim de evitar o aprisionamento de bolhas de ar no corpo prensando é feito vácuo por uma bomba que retira o ar da amostra através de um orifício na parede da matriz. Em seguida, é realizada a etapa de cura, cujo objetivo é promover a polimerização da resina e a sua adesão às partículas minerais, de tal forma a se obter uma peça monolítica de alta resistência mecânica e dureza. A cura deve ser feita em duas etapas: ao ar a 80°C, durante 30 minutos e ao ar a 120°C durante 2 horas. Foram produzidas peças com 5 repetições com as dimensões de (70x25x8)mm.

### **CARACTERIZAÇÃO**

A fim de determinar a resistência média das amostras de pedra composta obtidas realizou-se o ensaio de flexão. Neste ensaio a amostra foi biapoiada com aplicação de carga no centro da distância entre os dois pontos sendo, portanto, um ensaio de três pontos de carga. O ensaio de tensão de ruptura à flexão foi realizado em uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 5882, EUA. A célula de carga utilizada foi de 5kN. Os resultados dessa análise exigiram o emprego de um tratamento matemático específico, neste caso, a estatística de Weibull.

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificação da fase mineral presentes nas amostras. Os difratogramas foram obtidos no difratômetro marca Rigaku, modelo D/MAX Última Automático, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  e tubo de raios X de cobre. As seguintes condições foram usadas: faixa de  $2\theta$  (4 a 80°), velocidade do goniômetro (4°2 $\theta$ /min), intensidade de corrente (30mA) e tensão (40kV).

A espectroscopia na região do infravermelho foi aplicada para verificar o acoplamento entre as partículas silícicas e a resina. O espectrofotômetro utilizado foi o modelo MB102 da ABB Bomem Inc, com resolução de 4cm<sup>-1</sup>.

Para analisar a morfologia e possíveis falhas no material foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. As micrografias serão registradas em um microscópio Jeol JSM 5310 com detector de energia dispersiva de raios X (EDS), Thermo Scientific Ultra-dry, acoplado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### PROCESSAMENTO

Em princípio a mistura das frações de partículas minerais com a resina é feita de maneira que a resina forme uma fina camada na superfície das partículas. A resina tem por objetivo atuar como um ligante orgânico. Os aditivos empregados têm como função melhorar o processamento, seja atuando como promotores de adesão ou como aceleradores da reação.

Como as partículas de minerais silícicos contêm um grande número de grupos silanois em suas superfícies ( $SiOH$ ) eles são altamente polares e pouco compatíveis com resinas apolares. Além disso, os grupos silanois tendem a formar pontes de hidrogênio entre si, o que resulta em uma interação relativamente forte entre as partículas<sup>(3)</sup>. Por esse motivo, as partículas de minerais silícicos têm dificuldade de se dispersarem na resina. Como a concentração de resina é baixa, as partículas silícicas tendem a formar aglomerados. A fraca interação entre a resina e as partículas prejudica as propriedades mecânicas da pedra composta.

O aditivo silano organofuncional utilizado na preparação da pasta atua como um promotor de adesão. Ele age diminuindo a interação entre as partículas minerais e aumentando sua interação com a resina. Os silanos organofuncionais são bifuncionais, ou seja, possuem terminações distintas em cada parte de sua cadeia. Uma de suas terminações é um grupo  $Si-OR$ , o qual é facilmente hidrolisável formando  $Si-OH$ . Esta terminação interage com a superfície do material inorgânico (silícico) por meio do seu grupo hidroxila. Já a outra terminação é um grupo orgânico funcional reativo como, por exemplo, grupos epóxi e amina. Este grupo é compatível com a resina desde que apresente funcionalidade adequada e possa participar da reação de polimerização<sup>(8,9)</sup>. Um esquema da reação entre silano organofuncional, resina e material inorgânico é apresentado na Figura 2. Na presença de água o grupo  $Si-OR$  sofre hidrólise formando os grupos silanois que interagem com as hidroxilas do quartzo, formando ligações siloxano covalentes.

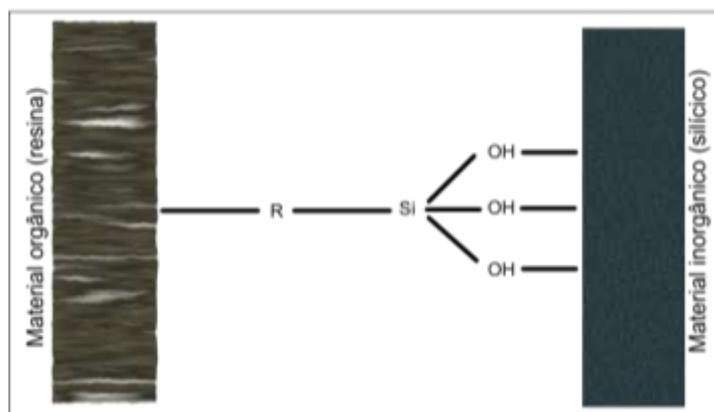


Figura 2. Ação do promotor de adesão, produzindo o efeito de acoplamento.

Para estimular o início da copolimerização em resinas de poliéster insaturado a dimetilnilina (DMA) é empregada. Ela atua como agente redutor em sistemas de cura decompondo peróxidos orgânicos e gerando radicais livres, os quais irão iniciar a copolimerização. Já o acelerador de cobalto. Este acelerador de pega atua como um forte redutor, por meio de uma reação de oxi-redução fornece grande quantidade de energia para a catálise das resinas poliésteres insaturada.

No caso da pedra composta, é desejado que as partículas minerais ocupem o maior volume possível para não haver formação de poros. A combinação da pressão de compactação com a vibração e a utilização correta das frações granulométricas das partículas é muito importante para se obter matrizes com alta densidade. Sua função é melhorar a acomodação das partículas e aumentar a adesão entre elas.

Por fim, o endurecimento da resina se faz necessário. O objetivo desta etapa é promover a polimerização da resina e a sua adesão às partículas minerais, de tal forma a se obter uma peça monolítica de alta resistência mecânica e dureza.

### **DETERMINAÇÃO DA TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO POR ESTATÍSTICA DE WEIBULL**

As cerâmicas apresentam baixo escoamento e pequena taxa de deformação plástica. Como resultado, estes materiais são frágeis e com baixa tenacidade a fratura. A quantidade e tamanho de defeitos causados no processamento geram pontos concentradores de tensão, que serão os pontos iniciais da fratura do material. Como a distribuição dos defeitos nas cerâmicas é quase sempre aleatória, a resistência avaliada experimentalmente também será, evidenciando o aspecto estatístico do espalhamento dos valores de resistência<sup>(7,8)</sup>.

Em 1939 Weibull<sup>(7)</sup> desenvolveu uma teoria estatística que considera a ocorrência de um evento em um objeto como um todo é causada pela ocorrência do evento em qualquer parte do objeto<sup>(8,9)</sup>. Dessa forma a dispersão dos resultados é considerada. Weibull apresenta uma expressão empírica para a função de distribuição de probabilidade de fratura acumulada. Sendo  $P$  é a probabilidade de fratura em uma tensão igual ou menor que  $\sigma$ , Equação (A):

$$P = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (A)$$

$\sigma_0$  é a constante de normalização correspondente a tensão cuja probabilidade de falha é 63,2% e  $m$  é o modulo de Weibull<sup>(9)</sup>.

O módulo de Weibul,  $m$ , é adimensional e representa a dispersão na resistência à fratura. Altos valores de  $m$  conduzem a estreitas funções de distribuições. Assim, a probabilidade de falha se aproxima da unidade, o que confere maior confiabilidade ao material<sup>(9)</sup>. Linearizando a Equação (A), a Equação (B) é obtida.

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - P_j} \right) \right] = m \cdot \ln \sigma_j - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (B)$$

Como o valor de  $P_j$  é desconhecido, faz-se necessário o uso de um estimador.

Segue-se aqui com o mesmo estimador utilizado por Barsoum  $P_j = 1 - \left( \frac{j - 0,3}{N - 0,4} \right)^{10}$ ,

onde  $P_j$  é a probabilidade de falha para a localização da  $j$ -enésima tensão e  $N$  é a quantidade de amostras.

Para a determinação da resistência da amostra utiliza-se a tensão média de resistência,  $\sigma_{50}$ , tensão na qual a probabilidade de fratura é de 50%. essa tensão e seu desvio-padrão são dados pelas expressões (C):

$$\sigma_{50} = \sigma_0 \cdot \left( - \ln \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{e} \quad \Delta \sigma_{50} = \sigma_0 \cdot \left[ \Gamma(1 + 2 \cdot m^{-1}) - \Gamma^2(1 + m^{-1}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (C)$$

onde  $\Gamma$  é o símbolo representativo da função gama<sup>(9)</sup>.

Com um nível de confiança de 95%, calculou-se a resistência média de ruptura das amostras de pedra composta. Os valores de  $m$  (módulo de Weibull),  $\sigma_0$  (constante de normalização correspondente à tensão cuja probabilidade de falha é de 63,2%),  $\sigma_{50}$  (resistência média a ruptura,  $\Delta\sigma_{50}$  (desvio-padrão) e R-quadrado dos ensaios estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados da análise estatística de Weibull.

Ensaio	Módulo de Weibull, $m$	Tensão cuja probabilidade de ruptura é 63,2%, $\sigma_0$ (kgf/mm <sup>2</sup> / MPa)	Resistência média a ruptura, $\sigma_{50}$ (kgf/mm <sup>2</sup> / MPa)	Desvio-padrão, $\Delta\sigma_{50}$ (kgf/mm <sup>2</sup> / MPa)	R <sup>2</sup>
1	8,21	14,09 / 138,27	13,48 / 132,23	1,93 / 18,88	0,9578
2	7,38	14,89 / 146,03	14,17 / 128,96	2,23 / 21,90	0,9602

O módulo de Weibull é um importante parâmetro nesta análise. Quanto maior o valor de  $m$ , menor a dispersão nos valores de resistência, ou seja, os defeitos na amostra estão distribuídos de forma mais homogênea. Segundo Zanotto<sup>(11)</sup>, para materiais cerâmicos, os valores de  $m$  variam entre 3 e 15. Assim, os ensaios estão de acordo com a literatura e apresentam homogeneidade e pequena susceptibilidade a falhas.

Na literatura<sup>(12)</sup>, onde encontra-se processamento de pedra composta semelhante ao feito neste trabalho utilizando resíduos de vidros e fragmentos de rochas, a resistência à ruptura média encontrada é de 43 MPa. Os valores mais altos encontrados neste trabalho se justificam pelo tamanho das peças produzidas, peças menores são menos suscetíveis a falhas na fabricação. Portanto, as amostras obtidas são compatíveis com outros materiais semelhantes.

### **DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Os difratogramas obtidos se mostraram bastantes semelhantes entre si. A difração de raios-X distingue além das ligações Si-O o modo como os tetraedros de Si e O estão dispostos na amostra. Como a sílica (SiO<sub>2</sub>) apresenta polimorfismo, por meio desta técnica é possível confirmar qual sua estrutura deste aquelas possíveis (quartzo, cristobalita, tridimita). Neste caso, confirma-se a estrutura de quartzo nas amostras de pedra composta (Figura 3).

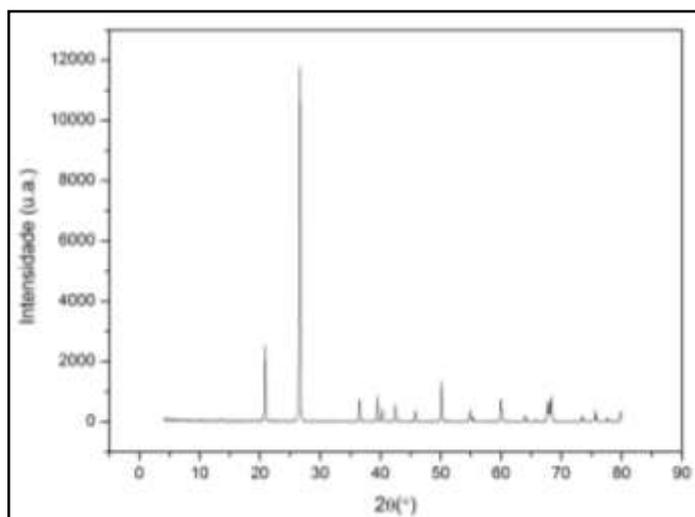


Figura 3. Difratoograma da amostra de pedra composta.

### **ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

A análise de espectroscopia na região do infravermelho das amostras de pedra composta confirma a estrutura de quartzo da sílica (Figura 4). Esta confirmação é dada pelo pico duplo em 777 e 797  $\text{cm}^{-1}$ , absorção típica de quartzo e pela qual se distingue dos demais espectros de sílica. O pico em 1735  $\text{cm}^{-1}$  evidencia a presença da resina, sendo esta uma absorção de carbonila de éster.

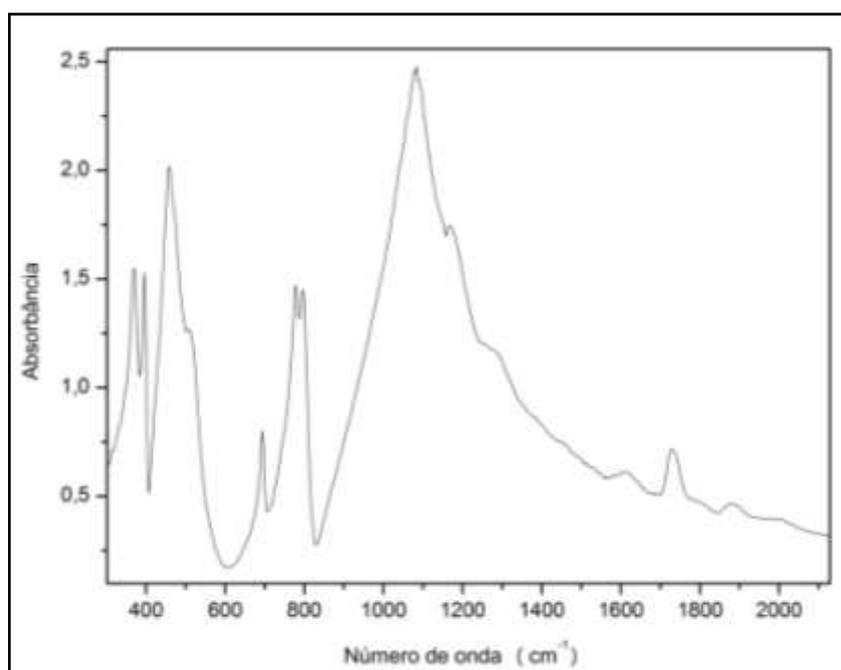


Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho.

## **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Para a observação da morfologia se fez uso da microscopia eletrônica de varredura na superfície compactada e na superfície de fratura. As micrografias mostram a eficiência da vibrocompactação, já que não há evidência de poros em nenhuma das superfícies analisadas (Figura 5). A distribuição das três granulometrias de quartzo se mostra homogênea o que contribui para a diminuição da probabilidade de falha do material. Na superfície de fratura não foi observado indício de poros internos. As imagens de todas as amostras foram apresentaram este mesmo perfil.

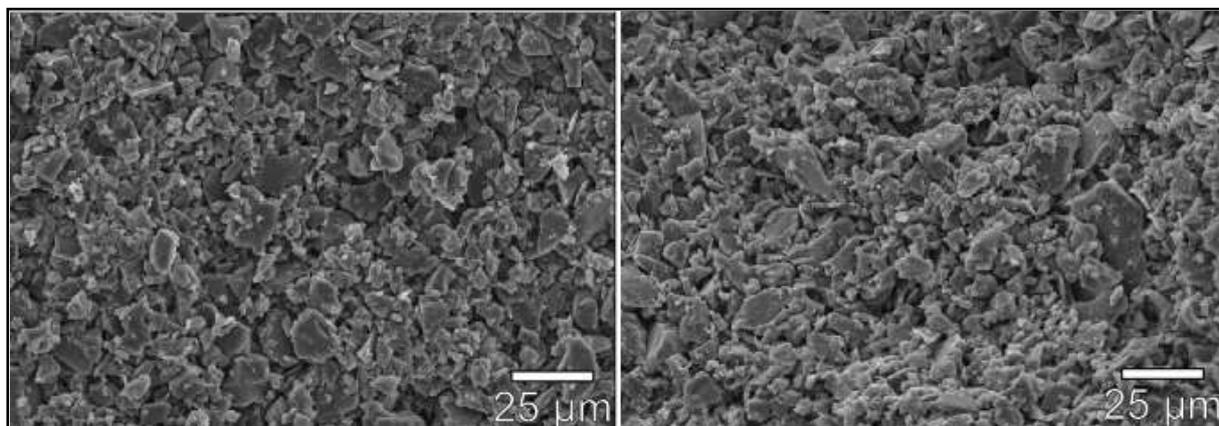


Figura 5. Micrografias da superfície compactada (a) e da superfície de fratura (b), aumento de 750x.

## **CONCLUSÕES**

A técnica de processamento utilizada neste trabalho mostra um avanço significativo no desenvolvimento da produção de pedra composta. A padronagem das amostras, confirmada pelos espectros na região do infravermelho e difratogramas, garantem a reprodutibilidade do processamento aplicado. Além disso, a caracterização estrutural mostra o bom desempenho deste material frente a sua utilização como revestimento, apresentando alta resistência mecânica, boa homogeneidade e baixa porosidade. Dessa forma, pode-se dizer que o processamento escolhido é adequado, qualificando a aplicação desta metodologia para o uso de resíduos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) TASSONE, P. et. al. Procedure for Fast Curing at High Temperature of Polyester Resins Used as Binding in the Production of Polymer Concrete Slabs, Research & Development Dept., Breton SpA, Italy, Abstract, p. 351-356, Jul. 1995.
- (2) PIRES, J. M. M.; LENA, J. C.; MACHADO, C. C.; PEREIRA, R. S. Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da Barragem de Germano. Revista Árvore, Viçosa, v. 27, f. 3, p. 393-397, 2003.
- (3) dos SANTOS, M. C. G.; SOUZA, M. E. P.; YOSHIDA, I. V. P.; BALLESTER, M.; FREIRE, C. M. A. Estudo de filme polimérico contendo o Silano VS como revestimento protetor de aço revestido com ligas eletrodepositadas (Zn/Fe e Zn/Co). In: CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º, 2006, Foz do Iguaçu, Brasil. 15-19 de Nov., 1996. p. 6186-6198.
- (4) PIZZITOLA, I. C. dos P. Estudo da Incorporação de Fibras Curtas de Sílica Amorfa em compósitos de Polipropileno Utilizados pela Indústria Automotiva Nacional. 2011. 131fp. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- (5) KAMIEN, R. D.; LIU, A. J. Why is Random Close Packing Reproducible?. Physical Review Letters, PRL 99, n 155501, p. 155501-1 – 155501-4, 2007.
- (6) TORQUATO, S.; TRUSKETT, T. M.; DEBENEDETTI, P. G. Is Random Close Packing of Spheres Well Defined?. Physical Review Letters, v. 84, n. 10, p. 2064-2067, 2000.
- (7) WEIBULL, W. A Statistical Theory of Strength of Materials. Inglaterra. Vertenskaps Akad. Hand., n 151. 1939.
- (8) SOARES, R. M. Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricada por sinterização, caracterização microestrutural, elétrica e mecânica. 2007. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – UFOP, Universidade Federal de Minas Gerais, Ouro Preto, 2007.
- (9) BEREZOWSKI, L. R.; MELO F, C. L. DE. Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas à base de carbetto de silício. In: Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, 8º, 2002, São José dos Campos, Brasil. 8-10 de Out. 2002. p. 31-36.
- (10) BARSOUM, M. W. Fundamentals of Ceramics. London: Institute of Physics Publishing, 1997. 622p.

(11) ZANOTTO, E. D.; MIGLIORES JUNIOR. *Cerâmica*, v. 37, n. 7, p. 247, 1991.

(12) LEE, M. Y; KO, C. H.; CHANG, F. C.; LO, S. L.; LIN, J. D.; SHAN, M. Y.; LEE, J. C. Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction. *Cement & Concrete Composites*, v. 30, p. 583-587, 2008.

## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE STONE**

### **ABSTRACT**

Composite stone is a product similar to natural granite or marble, produced with particles of these materials. This material is used like natural stone as lining. The fabrication of artificial stones using residues of banded iron formations is a promising alternative to its actual destination (storage in dam). This research aims the characterization of composite stone to prove the efficacy of this kind of processing. It was used first, natural quartz as a raw material. The patterns of the samples were confirmed by IR spectra and XRD patterns, ensuring the reproducibility of processing applied. Moreover, this material is homogeneous, with low porosity and high flexural strength, confirmed by its structural characterization. Thus, it can be affirmed that the process chosen is suitable, enabling the application of this methodology to the use of waste.

Key words: Compound stone; Recycling, Quartz; Processing.