



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE MATERIAIS COMPÓSITOS
DE MATRIZ POLIMÉRICA: POLIÉSTER INSATURADO
REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO**

KELLY NANJI CARNEIRO PINTO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Jesualdo Luiz Rossi**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE
MATRIZ POLIMÉRICA: POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADO COM
FIBRAS DE VIDRO**

KELLY NANSI CARNEIRO PINTO



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Jesualdo Luiz Rossi

SÃO PAULO
2002

"Prometo que, no cumprimento do meu dever de Engenheiro, não me deixarei cegar pelo brilho excessivo da tecnologia, esquecendo-me completamente de que trabalho para o bem do Homem e não da Máquina, respeitarei a Natureza, evitando projetar ou construir equipamentos que destruam o equilíbrio ecológico ou o poluam. Colocarei todo o meu conhecimento a serviço do conforto e desenvolvimento da Humanidade. Em assim sendo estarei em paz comigo e com Deus". (Juramento dos Engenheiros)

Eu prometo.

“A confiança é aquela sensação que temos de que, aconteça o que acontecer, podemos contar com alguém.”

(R. Shinyashiki)

*A meus pais, Sandra e Adamilson
e ao meu irmão Anderson.*

“Existe somente uma idade para a gente ser feliz, somente uma época da vida de cada pessoa em que é possível sonhar e fazer planos e ter energia bastante para realizá-los a despeito de todas as dificuldades e obstáculos. Essa idade tão fugaz na vida da gente chama-se presente e tem a duração do instante que passa”.

(Mário Quintana)

A Paulo Jorge.

*“Preciso de serenidade, para aceitar as coisas que não posso mudar.
Coragem, para mudar o que posso. E sabedoria para conhecer a diferença”*
(R. Niebuhr)

A todos os que se dedicam à Ciência e à Tecnologia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela inspiração e presença constante.

Ao Dr. Jesualdo Luiz Rossi pela orientação.

Ao Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho pela co-orientação e incentivo.

Ao Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz e a Dra. Shirley Cosin pelo apoio material e intelectual.

A Dra. Raquel Valério S. Florêncio pela revisão.

À amiga Eng^a Márcia Cardoso, que um dia despertou em mim a paixão pelo Plástico Reforçado.

À Associação Brasileira de Materiais Plásticos Compostos – ASPLAR e empresas associadas, em especial a Alpina, Edra, Cersa, Maccan e Vetrotex pela disponibilização de suas dependências e também a Gauss Ind. e Com. de Plásticos.

Ao colega M. Sc. Edival G. de Araújo, do Laboratório de Metalurgia do Pó do IPEN.

Aos colegas do LPMSol, Dr. Célio Xavier, M. Sc. Carolina A. Pinto, Kleber Ricardo de Oliveira Pereira, Denise, Valquíria e Wilson.

Aos colegas Dr. José R. Martinelli, Dr. Gerson Marinucci, Dra. Ivone, M. Sc. Nelson Marques da Silva, M. Sc. Hamilta de Oliveira Santos, M. Sc. Cícero Macedo, M. Sc. Edson Garcia Gomes, Eng. Ângelo Miguel Pavioto, Eng. Nelson Parente Jr, M. Sc. Herbert J. Toth, Eng^a Joelma da Penha Soares, Carlos Henrique Ricciard, Celso Vieira de Moraes, Mariano Castagnet, Eliel D. de Oliveira, e Célio Miguel pelo apoio e colaboração.

Ao M. Sc. Paulo Jorge Brazão Marcos pelo companheirismo, atenção e inestimável participação.

A meus pais pela confiança, compreensão e amizade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa de Mestrado concedida.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) e ao Laboratório de Materiais Particulados Não-Metálicos (LPMSol/USP) pela viabilidade na execução desse trabalho. Enfim, a todos aqueles que de alguma forma ajudaram na sua realização.

RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA: POLIÉSTER INSATURADO REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO

Kelly Nanci Carneiro Pinto

RESUMO

O desafio de pesquisadores do mundo inteiro é tornar a reciclagem de materiais, no mínimo, auto-sustentável. Sob este ponto de vista pode-se observar que nem sempre a reciclagem de um dado material é lucrativa. No caso dos polímeros verifica-se que as resinas termofixas apresentam limitações quanto à prática dos processos de reciclagem comuns às termoplásticas, porém, isso não impede que as mesmas recebam tratamento adequado. Estudos incessantes estão sendo feitos no sentido de encontrar uma solução que corresponda integralmente aos anseios das indústrias de compósitos poliméricos; um deles é a viabilidade econômica. O presente trabalho estuda a reciclagem de resíduos de compósito polimérico que emprega na sua composição matriz de poliéster insaturado e reforço de fibras de vidro, que é um compósito polimérico de matriz termofixa, muito utilizado em diversos setores do mercado, inclusive no automotivo e na construção civil. A moagem foi a técnica empregada na reciclagem de resíduos provenientes do processo de fabricação de peças desse tipo de material. A partir da moagem de resíduos de telhas em poliéster reforçado com fibras de vidro obteve-se o material particulado, o qual foi incorporado em três matrizes diferentes para avaliar a viabilidade de sua aplicação em áreas não afins. Uma delas foi em pisos cerâmicos, onde se verificou um potencial uso sem perda das propriedades estudadas. No caso de argamassas de cimento Portland a resistência mecânica foi prejudicada, de forma que seu uso não se estende a aplicações estruturais. Por fim, quando inserido numa matriz de poliéster notou-se redução no tempo de trabalho da resina impedindo a conformação dos corpos de prova.

RECOVERY OF POLIMERIC MATRIX COMPOSITES: UNSATURATED POLYESTER REINFORCED WITH FIBERGLASS

Kelly Nanci Carneiro Pinto

ABSTRACT

The challenge for the researchers' of the whole world is to turn the recycling of materials, at least, self-supporting. Under this point of view, it can be observed that not always the recovery of a certain material is lucrative. In the case of polymers, it is verified that the thermoset resins present limitations as for the practice of the recycling processes common to the thermoplastic. However, this does not impede that the thermoset polymers receive appropriate treatment. Incessant studies are being made in the sense of finding a solution to correspond integrally to the longings of the polymeric matrix composite industries; one of them is the economical viability. The present work-studies the recycling of residues of unsaturated polyester reinforced with glass fibres - GFRP that it is a polymer composite with a thermoset matrix, very used in several markets, besides the automotive and the civil works. The grinding technique was employed in the processing of GFRP production residues. From the grinding of residues of tiles made of polyester reinforced with glass fibres, it was obtained a particulated material, which was incorporate in three different matrices. This was undertaken in order to evaluate the viability of this application in no similar areas. One of these matrices was a ceramic used to fabricate floor tiles, where a potential use was verified without mechanical and physical properties losses. In the case of Portland cement mortars, the addiction of ground GFRP was detrimental to the mechanical strength, so that, its use is not extended to structural applications. Finally, when inserted in a polyester matrix, it was noticed a reduction in the working time of the resin, impeding the obtention of specimens.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1. Reciclagem.....	17
3.2. Matrizes.....	19
3.2.1. Argila	20
3.2.2. Cimento Portland	22
3.2.3. Matriz polimérica.....	25
3.3. Compósitos de matriz polimérica.....	29
3.3.1. Resina de poliéster insaturado.....	29
3.3.2. Fibras de vidro	30
3.3.3. Processos de fabricação de compósito polimérico	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1. Obtenção do material particulado	35
4.2. Caracterização do resíduo.....	37
4.2.1. Determinação da granulometria.....	37
4.2.2. Determinação da composição química	38
4.2.3. Determinação da morfologia	38
4.3. Caracterização das matrizes	39
4.3.1. Determinação da composição mineralógica da argila	39
4.3.2. Características do cimento Portland	39
4.3.3. Características da resina	39
4.4. Incorporação do material particulado.....	40
4.4.1. Matriz de cerâmica vermelha	40
4.4.2. Matriz de cimento Portland	43
4.4.3. Matriz de poliéster insaturado	45
4.5. Ensaio tecnológicos	47
4.5.1. Ensaio na matriz argilosa.....	47

4.5.1.1. Perda ao fogo	47
4.5.1.2. Retração linear total.....	47
4.5.1.3. Ensaio de resistência à flexão	48
4.5.1.4. Absorção de água para corpos argilosos	48
4.5.1.5. Determinação da morfologia.....	49
4.5.2. Ensaio na matriz de cimento.....	49
4.5.2.1. Absorção de água para argamassas de cimento Portland	50
4.5.2.2. Ensaio de resistência à compressão.....	50
4.5.3. Ensaio na matriz de resina.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1. Determinação da composição mineralógica da argila	51
5.2. Composição do resíduo.....	55
5.3. Matriz de cerâmica vermelha.....	58
5.4. Matriz de cimento	71
5.5. Matriz de resina de poliéster.....	72
6. CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01. Tijolo de 12 furos utilizado na construção de paredes.....	20
FIGURA 02. Telha francesa. A telha Cerâmica possui excelente isolamento térmico e formas diversas.....	21
FIGURA 03. Lajota rústica usada como revestimento de pavimentos residenciais.....	22
FIGURA 04. Agregados leves utilizados em jardinage ou na construção civil, para composição do concreto leve, com diâmetro médio de 20 mm.....	22
FIGURA 05. Tubos de concreto simples e armados para águas pluviais, poços, caixas d'água e fossas.....	23
FIGURA 06. Resistência à compressão de concretos fabricados com diferentes tipos de cimento Portland em função do tempo.....	25
FIGURA 07. Reação química que ocorre durante o processo de cura da resina de poliéster insaturado.....	26
FIGURA 08. Estrutura molecular do ácido ortoftálico – grupo químico que caracteriza a resina ortoftálica.....	27
FIGURA 09. Estrutura molecular do ácido isoftálico – grupo químico que caracteriza a resina isoftálica.....	27
FIGURA 10. Estrutura molecular do bisfenol A – grupo químico que caracteriza a resina bisfenólica.....	28
FIGURA 11. Estrutura molecular do ácido tereftálico – grupo químico que caracteriza a resina tereftálica.....	28
FIGURA 12. Produção e vendas internas declaradas de resina poliéster.....	30
FIGURA 13. Fibras de vidro utilizadas como reforço.....	31
FIGURA 14. Esquema do processo de fabricação de telhas em PRFV – processo de molde aberto: laminação contínua.....	32
FIGURA 15. Esquema do processo de fabricação de partes automotivas – processo de molde fechado: RTM (Resin Transfer Molding).....	33
FIGURA 16. Resíduo de telhas de PRFV em forma de tiras, como recebido.....	35

FIGURA 17. Fluxograma de moagem e disposição do resíduo de PRFV	36
FIGURA 18. Resíduo da fabricação de telhas de PRFV processado. A) Resíduo fragmentado; B) Resíduo moído	36
FIGURA 19. Interface do software mostrando o arranjo simplificado do analisador de tamanho de partículas por espalhamento a laser.....	38
FIGURA 20. Corpo de prova na forma esferoidal, queimado a 900 °C	40
FIGURA 21. Detalhe da mancha ocorrida nos corpos de prova na forma esferoidal queimados a 900 °C, para concentrações de 30, 40 e 50 % de resíduo de PRFV	41
FIGURA 22. Molde metálico utilizado para a conformação dos corpos de prova em forma de barras prismáticas	42
FIGURA 23. Corpos de prova na forma de barras prismáticas: A) secos a 110 °C e B) queimados a 950 °C e 1050 °C	43
FIGURA 24. Corpos de prova conformados para o teste exploratório.....	44
FIGURA 25. Molde metálico utilizado para a conformação dos corpos de prova de argamassa de cimento na forma cilíndrica	45
FIGURA 26. Corpos de prova, na forma cilíndrica, curados por 28 dias	45
FIGURA 27. A) Modelo utilizado na construção do molde. B) Molde usado na conformação dos corpos de prova.....	46
FIGURA 28. Corpos de prova em resina de poliéster insaturada para ensaio de tração	46
FIGURA 29. Esquema do posicionamento do corpo de prova durante o ensaio de flexão de três pontos.....	48
FIGURA 30. Difratoograma de raios-X da amostra de taguá in natura.....	52
FIGURA 31. Difratoograma de raios-X da amostra de taguá queimado a 950 °C	53
FIGURA 32. Difratoograma de raios-X da amostra de taguá queimado a 1050 °C ...	54
FIGURA 33. Morfologia das partículas resultantes da moagem do resíduo de PRFV, observada em microscópio eletrônico de varredura	56
FIGURA 34. Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida em analisador de tamanho de partículas por espalhamento a laser, para o PRFV moído por 4 horas	57

FIGURA 35. Comparativo dos resultados de absorção de água dos corpos de prova queimados a 950 °C com os valores especificados para telhas e tijolos furados	61
FIGURA 36. Comparativo dos resultados de tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova queimados a 950 °C com os valores especificados para telhas, tijolos furados e tijolos de alvenaria.....	61
FIGURA 37. Comparativo dos resultados de absorção de água dos corpos de prova queimados a 1050 °C com os valores especificados para telhas e tijolos furados	62
FIGURA 38. Comparativo dos resultados de tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova queimados a 1050 °C com os valores especificados para telhas, tijolos furados e tijolos de alvenaria.....	63
FIGURA 39. Diagrama de Weibull dos corpos de prova queimados a 950 °C.....	66
FIGURA 40. Diagrama de Weibull dos corpos de prova queimados a 1050 °C.....	66
FIGURA 41. Correlação entre porosidade e módulo de ruptura das amostras queimadas a 950 °C e a 1050 °C.....	67
FIGURA 42. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima, isentos de resíduo. A) queimado a 950 °C, B) queimado a 1050 °C. Observa-se a presença de menor quantidade de poros na imagem B comparada com a A devido à maior densificação do corpo cerâmico	68
FIGURA 43. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima com 5 % de resíduo incorporado. C) queimado a 950 °C, D) queimado a 1050 °C. A imagem C revela poros maiores e em uma quantidade maior que em D.....	69
FIGURA 44. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima com 10 % de resíduo incorporado. E) queimado a 950 °C, F) queimado a 1050 °C. Verifica-se a redução da quantidade de poros na imagem F comparada com a E.....	70
FIGURA 45. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima com 20 % de resíduo incorporado. G) queimado a 950 °C, H) queimado a 1050 °C.	

Na imagem H, observa-se a presença de poros grandes e um aspecto esponjoso do corpo cerâmico, devido a poros menores. Na G, há a presença de poros grandes, porém a matriz apresenta-se densa 71

FIGURA 46. Detalhe das bolhas aprisionadas no interior do corpo de prova 73

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos podem ser definidos como sendo aqueles obtidos a partir da combinação de dois ou mais componentes, cujas propriedades resultantes são diferentes das de cada um destes componentes individualmente [1]. Eles são constituídos, basicamente, por uma matriz e um reforço, formando um material com propriedades adequadas a inúmeras aplicações, dependendo da combinação das diferentes matérias-primas. 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. A geração de resíduos deste material tem a contribuição de fatores como: a falta de treinamento do operador, especialmente em processos de produção manuais; manuseio e utilização inadequados das matérias-primas e projeto inadequado do molde. O método prevalecente de disposição do resíduo é em aterros sanitários, o qual está tornando-se proibitivo devido ao custo e à rigorosa legislação ambiental. Portanto, o desenvolvimento do processo de reciclagem para materiais compósitos, deste modo, torna-se necessário [2].

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 [3]. Esses resíduos são geralmente dispostos em aterros sanitários, sendo reciclado menos de 1 % do total gerado. Exclui-se deste total de resíduos os produtos pós-consumidos. Comparado com a geração de resíduos de embalagens plásticas, que chega a centenas de toneladas por ano, esse tipo de material compósito ainda

corresponde a uma pequena quantidade, mas possui um fator agravante que é a infusibilidade da resina empregada como matriz, dificultando seu reprocessamento. Regra geral, atividades concernentes à reciclagem direta de plásticos consideram somente os termoplásticos, os quais podem ser fundidos e conformados para um novo uso. Os termofixos decompõem-se antes de fundir e não podem ser reciclados da mesma maneira [4]. Como formas de reciclagem dos rejeitos de PRFV tem-se estudado o emprego da reciclagem química, energética e mecânica [5].

A reciclagem química não oferece restrição a nenhum tipo de plástico, o processo consiste na degradação térmica de materiais orgânicos, onde há a conversão dos polímeros em hidrocarbonetos para reutilizá-los na produção de polímeros virgens ou em outro processo petroquímico [6, 7]. Os processos mais comuns de reciclagem química são hidrólise, glicólise, alcoólise, metanólise e pirólise, sendo o último um dos mais estudados atualmente [8, 9]. Após o fracionamento, os hidrocarbonetos obtidos a partir da reciclagem química, podem ser usados como alternativa à gasolina, ao querosene, óleo diesel ou óleo combustível [10]. A reciclagem mecânica baseia-se na redução das peças rejeitadas e aparas de processo a um tamanho de partícula que depende da aplicação a que se destina. Este método é adequado para materiais não-contaminados, ou seja, aqueles que ainda não foram enviados para os aterros [5]. A recuperação energética consiste no uso da energia potencial da parte orgânica, que é liberada durante a incineração.

Todos e quaisquer resíduos gerados nesses processos, seja de fabricação ou de reciclagem, devem receber um gerenciamento adequado (acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e / ou disposição final), bem como os produtos pós-consumidos, tendo em vista minimizar ou controlar os danos ao meio ambiente, conseqüentemente preservando a saúde e o bem estar da população.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva estudar a reciclagem de material particulado, obtido a partir da moagem de resíduos da fabricação de telhas de PRFV, por meio da sua incorporação em massa para produção de cerâmica vermelha, argamassa de cimento Portland e matriz de poliéster insaturado. A viabilidade técnica deste processo foi determinada por meio do estudo de caracterização físico-química do resíduo e das matrizes onde foi incorporado e de sua influência nas propriedades tecnológicas finais dos produtos obtidos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Reciclagem

O termo reciclagem pode ser definido como sendo o processamento de materiais no âmbito de um processo de produção para o fim original ou para outros fins [11]. Há cerca de 30 anos que a indústria do alumínio vem beneficiando latas e outros artigos descartáveis de alumínio, caracterizando o início de uma prática bastante comum na atualidade, a reciclagem. Esta, estendendo-se a outros tipos de materiais, tornou-se uma alternativa para que o volume de resíduos destinados aos depósitos de lixo ou aterros sanitários fosse reduzido e, no caso de alguns deles, transformou-se numa atividade lucrativa.

Do ponto de vista ecológico todos os materiais estranhos à natureza, ou seja, artificiais, devem receber um tratamento adequado antes de serem devolvidos ao meio ambiente, independente do retorno econômico que possa proporcionar. A reciclagem apropriada para cada resíduo é definida a partir de suas propriedades físicas e químicas. Diante disso, verifica-se a maior ou menor complexidade e custo dos processos de reciclagem. No entanto, especialmente no caso de setores fabris, antes mesmo de se pensar em reciclagem, deve-se levar em conta a necessidade de se instaurar um rigoroso controle de processo no sistema produtivo, bem como investir em desenvolvimento de materiais, tecnologia, mão-de-obra especializada e processos menos agressivos para o meio ambiente.

O material em estudo é um resíduo sólido, classificado pelo Centro Tecnológico de Saneamento Básico (CETESB) como classe III – inerte. A definição para resíduos sólidos, segundo a norma NBR 10.004 [12] é:

“Resíduos no estado sólido e semi-sólido, são aqueles que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas

particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

As três categorias para classificação de resíduos, adotadas por esta norma, são:

- Classe I – perigosos: resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade podem apresentar risco à saúde pública ou efeitos adversos ao meio ambiente;
- Classe II – não-inertes: resíduos que não se enquadram na classe I ou classe III. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;
- Classe III – inertes: resíduos que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas significativas a ponto de acarretar risco à saúde e ao meio ambiente (por exemplo, restos de construção, vidro, certos plásticos e borrachas de difícil decomposição) [13].

Neste trabalho aborda-se a reciclagem do resíduo de PRFV, que apresenta como característica principal a infusibilidade da resina de poliéster insaturado. A reciclagem deste tem sido realizada por empresas especializadas e que em sua maioria trabalham com resíduos provenientes de processos que empregam moldes fechados, fazendo com que o produto da reciclagem volte para o processo de produção. Esta é uma postura razoável para países como Alemanha, França, Itália e Noruega, onde esse tipo de processo de fabricação é maioria. Contudo, no Brasil, estima-se que cerca de 80 % dos processos de fabricação utilizam moldes abertos, os quais não apresentam a mesma facilidade para incorporar o produto da reciclagem ao processo produtivo. Tendo em vista esse entrave, busca-se contemplar novas aplicações e mercados com o produto da reciclagem do PRFV.

Algumas das alternativas estudadas para a reciclagem do resíduo de PRFV são: como carga (enchimento), em blocos de concreto, no asfalto, como fonte energética, como óleo, no reaproveitamento das fibras de vidro e na

produção de clínquer.

O PRFV é utilizado como carga principalmente na composição de produtos fabricados em processos de moldes fechados, tendo como função substituir, em parte, a carga natural (por exemplo, carbonato de cálcio) geralmente empregada na produção de peças de PRFV. A incorporação do resíduo, em forma de pó, na preparação de SMC (*Sheet Molding Compound* – composto de moldagem para conformação de peças utilizado em processos de moldes fechados), na proporção de 20 % em massa, resulta em peças mais leves que as feitas com material virgem, sem perda das propriedades mecânicas e da flexibilidade [14]. Incorporando-se até 30 % do pó de PRFV em poliestireno, um polímero termoplástico, obtêm-se boas propriedades mecânicas para fins específicos [15].

Com a adição de 1 a 2 % em massa de pó de PRFV em asfalto há aumento da resistência à compressão em até 60 %, sem prejudicar outras propriedades. Outra alternativa é a compactação e utilização de resíduos de PRFV, em blocos de concreto, os quais originam um bloco com núcleo de resíduos com aparência idêntica à dos blocos de concreto convencionais [3]. A recuperação das fibras de vidro a partir do resíduo de PRFV é feita num processo de leito fluidizado, onde ocorre a combustão da resina e, as fibras e eventuais cargas são separadas [16, 17].

Na produção de clínquer o resíduo de PRFV libera calor contribuindo com a elevação da temperatura, necessária para o seu processamento, sendo uma boa opção para a reciclagem de peças pós-consumidas [14]. A partir do óleo bruto obtido em processos de reciclagem química, tais como pirólise, hidrogenação e glicólise, é possível produzir, por exemplo, xileno, benzeno e tolueno. Esses processos demandam um custo elevado [18]. Como fonte energética é possível ser utilizado como combustível, visto que a resina de poliéster insaturado apresenta poder calorífico superior à da madeira (26 MJ/kg) [19].

3.2. Matrizes

As matrizes estudadas para a incorporação do resíduo de PRFV foram argila para cerâmica vermelha, cimento Portland e resina de poliéster insaturado.

3.2.1. Argila

Argilas plásticas para cerâmica vermelha ou estrutural são as argilas usadas na fabricação de materiais de construção de engenharia civil, tais como tijolos de alvenaria e furados, telhas, ladrilhos de piso, e outros. A cor vermelha que caracteriza esses produtos é resultante da oxidação de compostos de ferro presentes ou liberados pela argila durante a queima. A intensidade da cor varia não só em função da quantidade de óxido de ferro, como também da presença de outros minerais e da atmosfera oxidante do tratamento térmico [20]. A indústria oleira no Brasil usa processos de moldagem manuais, por extrusão e por prensagem. As temperaturas de queima oscilam entre 950 °C e 1200 °C, conforme a natureza da argila, do produto cerâmico, do forno utilizado; e as condições econômicas locais. Algumas de suas aplicações são: tijolos, telhas, ladrilhos de piso e agregados leves.

As argilas, para terem emprego na fabricação de tijolos, devem poder ser moldadas facilmente e terem boa resistência ao manuseio após a secagem. Estas costumam apresentar cor vermelha após a queima em baixas temperaturas (geralmente 950 °C, que é a temperatura usual de queima para esse tipo de produto), com um mínimo de trincas e empenamentos (FIG. 01).

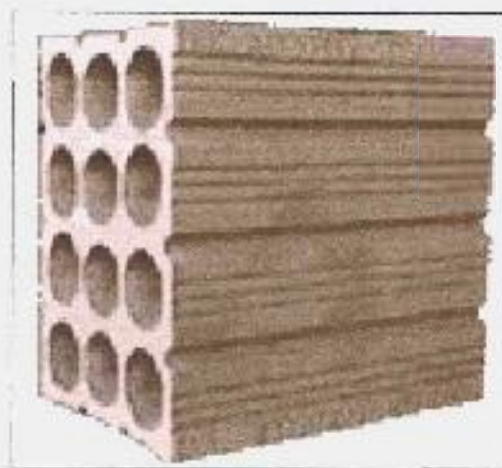


FIGURA 01. Tijolo de 12 furos utilizado na construção de paredes.

Para a fabricação de telhas, as argilas devem possuir plasticidade adequada para a moldagem, terem boa resistência ao manuseio durante a fabricação e após a secagem, porosidade aparente e absorção de água baixas, para não permitirem a permeação de água. Não devem apresentar trincas

e empenamentos após a secagem e queima. Costumam apresentar cor vermelha após queima a cerca de 950 °C, uma larga faixa de vitrificação, e retração uniforme para proporcionar um bom controle das dimensões finais do produto acabado (FIG. 02).



FIGURA 02. Telha francesa. A telha cerâmica possui excelente isolamento térmico e formas diversas.

Argilas para fabricação de ladrilhos de piso são argilas plásticas e folhetos argilosos, de fácil moldagem, com elevados teores em ferro e de metais alcalinos, que vitrificam a temperaturas relativamente baixas, sem a tendência a empenarem (FIG. 03). A cor vermelho-viva, sem manchas escuras, após queima entre 1000 °C e 1100 °C, que é a faixa de temperaturas de queima usual, é uma característica desejável, além dos valores baixos da absorção de água e porosidade aparente, geralmente abaixo de 5 %, devido ao elevado grau de vitrificação atingido, o qual dá origem a uma elevada resistência à abrasão. As argilas para esse uso são geralmente denominadas “taguás” [21].

Taguá é o nome dado a certas argilas de natureza sedimentar que contêm, em geral, pouca impureza de granulação grossa. Essa designação é peculiar a São Paulo, onde são explorados barreiros de taguá na bacia terciária da capital no vale do Paraíba e nas formações permianas e carboníferas do centro do Estado [22]. O taguá também é utilizado na fabricação de manilhas ou tubos cerâmicos, blocos cerâmicos portantes e agregado leve de argila piroexpandida, produtos cerâmicos de cor vermelha empregados na construção civil [23].



FIGURA 03. Lajota rústica usada como revestimento de pavimentos residenciais.

Os ensaios preliminares das argilas do grupo de cerâmica vermelha ou estrutural permitem selecionar as argilas que, por suas características de expansão com a temperatura, podem servir para agregados leves (FIG. 04) [21].



FIGURA 04. Agregados leves utilizados em jardinagem ou na construção civil, para composição do concreto leve, com diâmetro médio de 20 mm.

3.2.2. Cimento Portland

Na antigüidade, verificou-se que certas rochas calcárias, depois de uma simples calcinação, resultavam em um produto que misturado com tufo vulcânico endurecia pela adição de água. O cimento romano não era exatamente como o atual cimento “Portland”, mas uma verdadeira cal hidráulica, que dava pega sob água, pela reação da cal com a sílica ativa de cinzas vulcânica [22].

O inglês Joseph Aspdin (1824) patenteou um cimento artificial feito pela calcinação de calcário argiloso. O cimento foi chamado de Portland, pois o concreto que se obtinha com ele assemelhava-se a uma famosa pedra de

construção, proveniente da ilha de Portland, nas vizinhanças da Inglaterra [24].

O cimento Portland, tal como se usa hoje, começou a ser fabricado na Inglaterra por I. C. Johnston (1845). A sua fabricação consistia, basicamente, em uma mistura de calcário e argila aquecida fortemente até a fusão incipiente, obtendo-se um *clinker* que, depois de moído e misturado a certa quantidade de gesso e água, endurecia [23]. O cimento Portland encontra uso em diversas aplicações, como por exemplo: postes, blocos, lajotas para tráfego pesado, pisos industriais, tubos (FIG. 05).



FIGURA 05. Tubos de concreto simples e armados para águas pluviais, poços, caixas d'água e fossas.

Do ponto de vista prático, considera-se o cimento Portland como tendo quatro constituintes principais, os quais são: silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), aluminoferrite tetracálcica ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Produzem-se vários tipos de cimento Portland, fazendo-se variar as porcentagens dos constituintes acima indicados. Em termos gerais, existem cinco tipos principais.

O Tipo I é o do cimento Portland de aplicação genérica. É usado quando o concreto não vai ser exposto a um ataque forte por sulfatos provenientes do solo ou da água, ou quando não há objeção ao aumento da temperatura, resultante do calor gerado pela hidratação do cimento. O concreto feito com cimento do Tipo I é usado, geralmente, em passeios, edifícios em concreto armado, pontes, tanques, e em açudes.

O cimento Portland do Tipo II é usado quando o material está sujeito ao

ataque por sulfatos, como, por exemplo, em estruturas de drenagem em que as concentrações de sulfatos nas águas subterrâneas são maiores do que o normal. Em climas quentes, o cimento do Tipo II é habitualmente usado em grandes estruturas, como por exemplo, em plataformas de cais e em grandes muros de sustentação, visto que o cimento tem um aquecimento moderado durante a hidratação.

O cimento Portland do Tipo III é de endurecimento rápido e apresenta elevada resistência mecânica ao fim de um período relativamente curto. É usado sempre que as fôrmas têm de ser removidas rapidamente de uma estrutura, a qual precisa ficar pronta em um curto período de tempo.

O Tipo IV é um cimento Portland de baixo calor de hidratação, usado sempre quando é necessário minimizar a velocidade de aquecimento e a temperatura. Esse tipo é usado em estruturas de concreto muito espessas, como, por exemplo, em grandes barragens, nas quais o calor gerado durante a cura do cimento constitui um fator crítico.

O Tipo V é usado quando o concreto está em contato com solos e águas subterrâneas, que contêm teores elevados em sulfatos. É muito resistente ao ataque químico promovido por esses sais.

O cimento Portland endurece devido a reações com a água, denominadas reações de hidratação. Estas reações são complexas e não estão totalmente esclarecidas. O silicato tricálcico (C_3S) e o silicato dicálcico (C_2S) constituem cerca de 75 % do peso do cimento Portland. Na reação desses compostos com a água, durante o endurecimento do cimento, o principal produto da hidratação é o silicato tricálcico hidratado. Esse material aparece na forma de partículas extremamente pequenas (inferiores a 1 μm) e constitui um gel coloidal. Na hidratação do C_3S e do C_2S forma-se também hidróxido de cálcio que é um material cristalino.

O silicato tricálcico (C_3S) endurece rapidamente e é o principal responsável pelo aumento da resistência mecânica do cimento Portland. A maior parte da hidratação do C_3S realiza-se em cerca de dois dias, por isso os cimentos Portland de endurecimento rápido contêm sempre elevadas quantidades de C_3S .

O silicato dicálcico (C_2S) tem uma reação de hidratação lenta e passa a ser o principal responsável pelo aumento da resistência mecânica ao fim de uma semana. O aluminato tricálcico (C_3A) hidrata-se rapidamente, com uma grande velocidade de liberação de calor. O C_3A contribui ligeiramente para o primeiro aumento da resistência mecânica do cimento, sendo sempre mantido em percentagem baixa nos cimentos resistentes aos sulfatos (Tipo V). A aluminoferrite tetracálcica (C_4AF) é adicionada para reduzir a temperatura de formação do clínquer durante o processo de obtenção do cimento.

A maior parte da resistência à compressão do concreto é atingida ao fim de cerca de 28 dias, mas o aumento da resistência pode continuar durante anos (FIG. 06) [25].

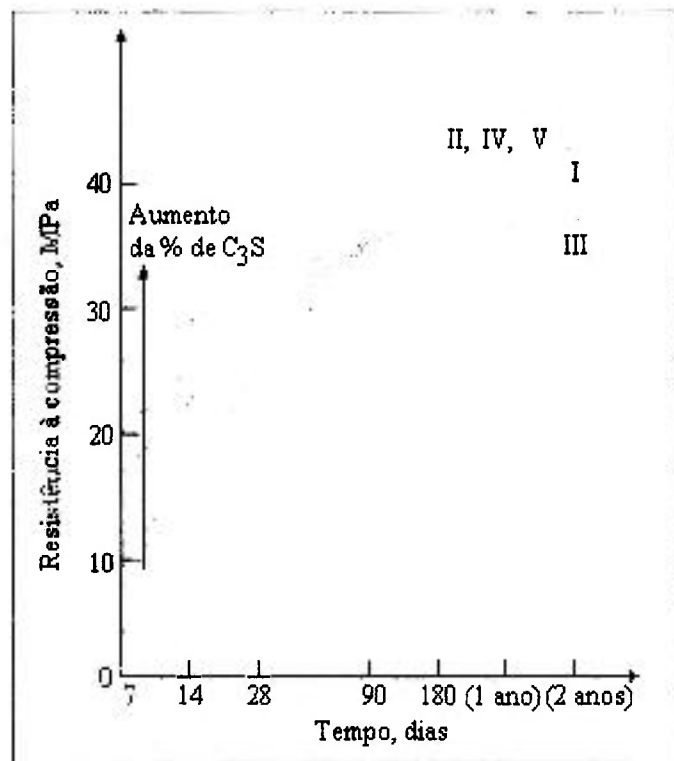


FIGURA 06. Resistência à compressão de concretos fabricados com diferentes tipos de cimento Portland em função do tempo [25].

3.2.3. Matriz polimérica

Polímeros são cadeias de moléculas longas, um grupo de muitas unidades, do grego “poli” (“muitos”) e “meros” (“partes” ou “unidades”). O termo “plásticos” é usado para descrever uma enorme variedade de resinas ou polímeros com características e usos diferentes.

O termo “polímero” é freqüentemente usado como um sinônimo para plástico, mas muitos outros tipos de moléculas — biológicas e inorgânicas — também são poliméricas. Portanto, todos os plásticos são polímeros, mas nem todos os polímeros são plásticos. Os polímeros podem ser classificados como:

- Termoplásticos: os polímeros quando aquecidos até seu ponto de fusão podem fluir sob pressão. A cadeia polimérica é geralmente linear ou ligeiramente ramificada.
- Termofixos: estes sofrem uma reação química e formam ligações cruzadas, as quais dão origem a uma estrutura tridimensional. A cura desse tipo de resina pode ocorrer a frio ou a quente, dependendo do tipo do agente de cura. Depois que eles foram conformados, estes não podem ser aquecidos e reconformados [26].

Dentre os polímeros, o mais utilizado na produção de peças em compósito de matriz polimérica é o poliéster insaturado. Este é um termofixo e tem sua estrutura química diferente dos poliésteres termoplásticos; pois além da típica ligação éster, ele possui duplas ligações insaturadas capazes de reagir com monômeros vinílicos. As duplas ligações da resina e do monômero são quebradas pela ação de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação), e reagem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termofixas, e portanto infusíveis e irreversíveis (FIG. 07) [27].

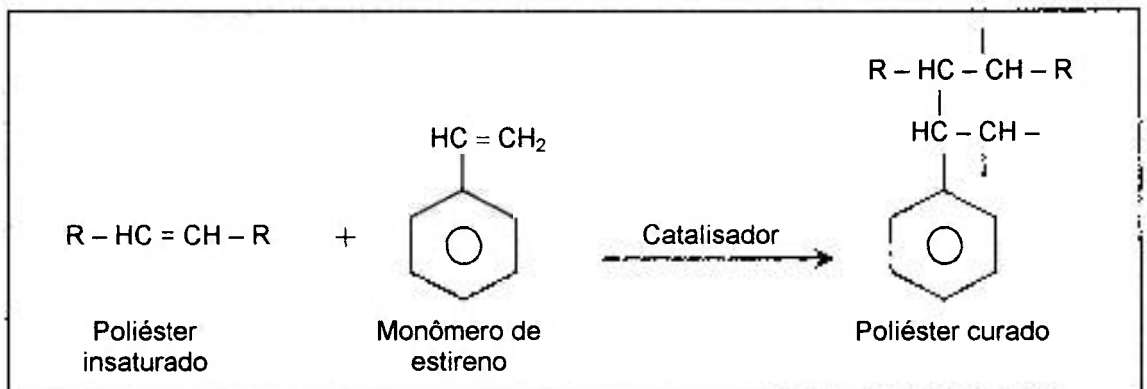


FIGURA 07. Reação química que ocorre durante o processo de cura da resina de poliéster insaturado [27].

À família do poliéster insaturado pertencem as resinas ortoftálicas, isoftálicas, bisfenólicas e tereftálicas.

As resinas ortoftálicas não têm boa resistência química, nem em meio ácido e nem em meio alcalino, são muito suscetíveis ao calor e à radiação e não apresentam boa resistência à solventes aromáticos e halogenados. Estas, devidamente formuladas, têm propriedades mecânicas muito boas. Comparadas às resinas isoftálicas são mais rígidas, têm tempo de gel (tempo necessário para ter-se o início da formação das ligações cruzadas) maior, resistência mecânica e à absorção de água menores. Na FIG. 08 está representado o grupo químico que caracteriza a resina ortoftálica.

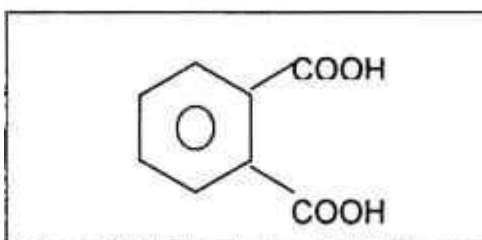


FIGURA 08. Estrutura molecular do ácido ortoftálico – grupo químico que caracteriza a resina ortoftálica.

Na produção das resinas isoftálicas obtêm-se cadeias poliméricas mais longas, que determinam maior resistência ao impacto do produto final. Apresentam propriedades mecânicas boas, bem como resistência ao calor, ao ataque químico e à radiação ultravioleta. Na FIG. 09 está representado o grupo químico que caracteriza a resina isoftálica.

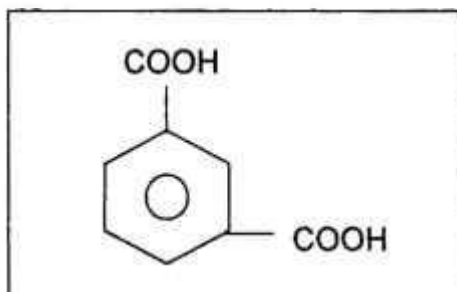


FIGURA 09. Estrutura molecular do ácido isoftálico – grupo químico que caracteriza a resina isoftálica.

As resinas bisfenólicas apresentam excepcional resistência em ambientes agressivos, sobretudo em meio ácido. Em meio alcalino, não têm bom desempenho, porém são resistentes à ação da água. Estas apresentam ponto de distorção térmica mais alto que as demais resinas de poliéster e maior rigidez, em decorrência de sua estrutura molecular. Na FIG. 10 está representado o grupo químico que caracteriza a resina bisfenólica.

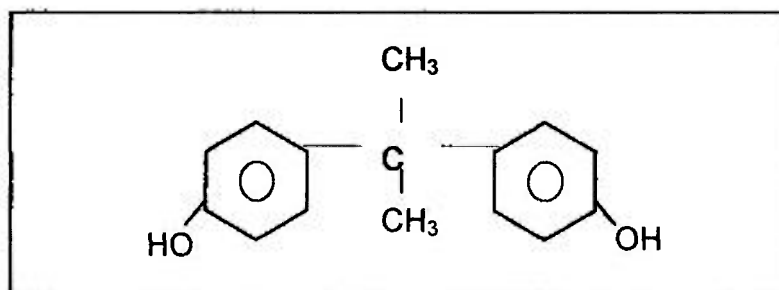


FIGURA 10. Estrutura molecular do bisfenol A – grupo químico que caracteriza a resina bisfenólica.

As resinas tereftálicas apresentam desempenho similar às resinas isoftálicas, quanto à resistência química, à hidrólise e térmica. Porém, possuem baixa resistência à radiação ultravioleta, amarelando com facilidade. Na FIG. 11 está representado o grupo químico que caracteriza a resina tereftálica [28]. Atualmente tem-se produzido um poliéster insaturado a partir de polietileno tereftalato (PET), que é um poliéster termoplástico, obtendo-se um produto com características semelhantes às das tereftálicas.

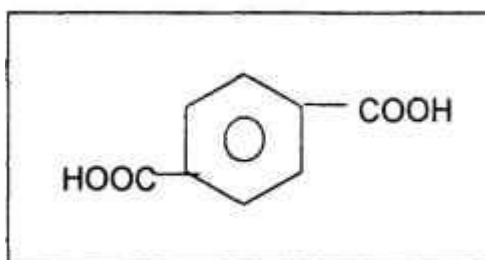


FIGURA 11. Estrutura molecular do ácido tereftálico – grupo químico que caracteriza a resina tereftálica.

Deve-se observar que as resinas ortoftálicas, dentre todas as variedades de resinas de poliéster, são as mais utilizadas; sendo empregadas em diversos campos de aplicação, inclusive em aplicações estruturais [28].

3.3. Compósitos de matriz polimérica

O material compósito de matriz polimérica é composto, basicamente, por uma resina e um reforço. A resina de poliéster insaturado é a mais empregada para fabricação de peças em compósito polimérico, devido a seu baixo custo e facilidade de processamento. As fibras de vidro são as mais utilizadas para o reforço de plásticos devido a características como: baixo coeficiente de dilatação térmica; propriedades mecânicas elevadas; facilidade de processamento e baixo custo.

3.3.1. Resina de poliéster insaturado

As primeiras observações sobre a resina de poliéster datam de 1833, mas a produção significativa desta teve início durante a I Guerra Mundial, produzida a partir de ácido ftálico e glicerol, sendo empregado como material impregnante para madeira e papel. Kienle (1927) preparou o chamado *alkyd*, poliéster usado como laca e verniz, obtido a partir de ácido ftálico e glicerol modificado com ácidos graxos insaturados [29].

Carothers (1929) estudou a química da poliesterificação e definiu a relação estequiométrica inerente à síntese deste poliéster. Ele verificou que o endurecimento destes materiais é acelerado devido à polimerização oxidativa envolvendo as duplas ligações dos poliésteres e a adição de monômero vinílico (por exemplo, estireno) [30].

A produção no Brasil, em 1998, foi de 52.445 toneladas, cerca de 40 % superior ao ano de 1991. Na FIG. 12, o gráfico representa a produção e vendas internas declaradas de resina poliéster, o mesmo foi plotado a partir dos dados publicados no Anuário da Indústria Química Brasileira [31]. A maioria das empresas está concentrada na região sudeste do país. A produção de resina poliéster, bem como as vendas internas (FIG. 12) têm sido crescentes nos últimos anos, impulsionadas pelo crescimento das aplicações envolvendo os compósitos poliméricos que devido à utilização de fibras de vidro, também são conhecidos

como *fiberglass*.

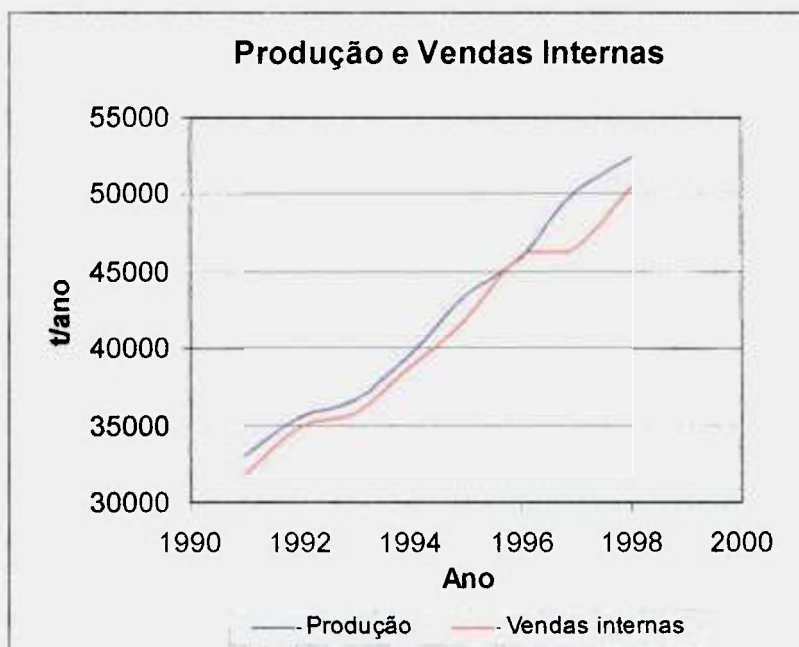


FIGURA 12. Produção e vendas internas declaradas de resina poliéster.

3.3.2. Fibras de vidro

Provavelmente, as primeiras observações da produção de fibras de vidro foram durante a ocorrência de um fenômeno da natureza conhecido como "*pele's hair*". Este ocorria devido ao arraste de material vítreo de lavas vulcânicas ocasionado por ventos fortes, o qual dava origem a uma massa fibrosa que era levada pelo vento e depositada em árvores. Os pássaros utilizavam-se dessa massa para reforçar seus ninhos.

Os primeiros artesãos de vidro da Síria antiga, Grécia e Egito aprenderam a produzir fibras a partir de uma vara de vidro aquecida para aplicar como relevo sobre a superfície de produtos acabados. Esta técnica era usada até mesmo antes da invenção do tubo soldador em aproximadamente 250 a.C. Os venezianos utilizavam técnica semelhante nos séculos XVI e XVII, assim como os romanos, ingleses, alemães e franceses (1650-1720). Ainda por método similar foram produzidas fibras de vidro para fazer um vestido e gravatas, os quais foram exibidos em uma feira em Chicago (1893), pelo empresário Edward D. Libbey e seu técnico Michael J. Owens.

O desenvolvimento de fibras de vidro comerciais se deu em 1930, sendo que em 1938 teve origem uma das maiores empresas na produção de

fibras de vidro (FIG. 13) [32]. As aplicações do produto, graças as constantes pesquisas, evoluíram de apenas um simples filtro para forno, produzido quando a empresa foi criada, para mais de 35.000 produtos nos quais as fibras de vidro são aplicadas.



FIGURA 13. Fibras de vidro utilizadas como reforço.

As fibras de vidro usadas como reforço são, em sua grande maioria, do tipo E. Estas recebem um recobrimento, chamado encimagem, feito com agentes de acoplamento compatíveis com as resinas de poliéster, ester-vinílica e epóxi. O vidro do tipo E é um alumino-boro-silicato com baixo teor de álcali; sua composição química básica encontra-se na TAB. 01 [25].

TABELA 01. Composição química básica da fibra de vidro tipo E [25]

Principais componentes	Composição (% em peso)
SiO ₂	52 - 56
Al ₂ O ₃	12 - 16
CaO	16 - 25
B ₂ O ₃	8 - 13

3.3.3. Processos de fabricação de compósito polimérico

Os processos de conformação, nos quais são utilizadas as resinas de poliéster insaturado, podem ser divididos em molde aberto ou molde fechado.

Em processos de molde aberto, apenas uma das faces da peça fica em contato com o molde, tendo como consequência, um acabamento rústico na outra

face. Os principais processos de molde aberto são: laminação manual; laminação por projeção; bobinagem e centrifugação. Estes são utilizados para produção de assentos, caixas d'água, piscinas, tubos, tanques de armazenagem, pás de ventilador e peças técnicas.

A laminação contínua também é um processo de molde aberto, o qual é usado para fabricação de telhas. Este consiste na deposição de resina sobre um filme contínuo, a qual é pigmentada na cor desejada e catalisada apenas no momento da aplicação. Simultaneamente, as fibras de vidro picadas são espalhadas sobre a resina, recebendo em seguida mais uma camada de filme contínuo (FIG. 14). Este conjunto entra na estufa, onde começa o processo de cura da resina e conformação da peça, a qual se dá a partir de perfis colocados ao longo da estufa.

O sistema é constantemente tracionado, o que caracteriza o processo contínuo. Na saída da estufa ocorre a retirada do filme e na seqüência o corte das peças nas dimensões padrão, havendo o corte de rebarbas e a inspeção visual, onde são descartadas as peças que possuem bolhas e outras imperfeições.

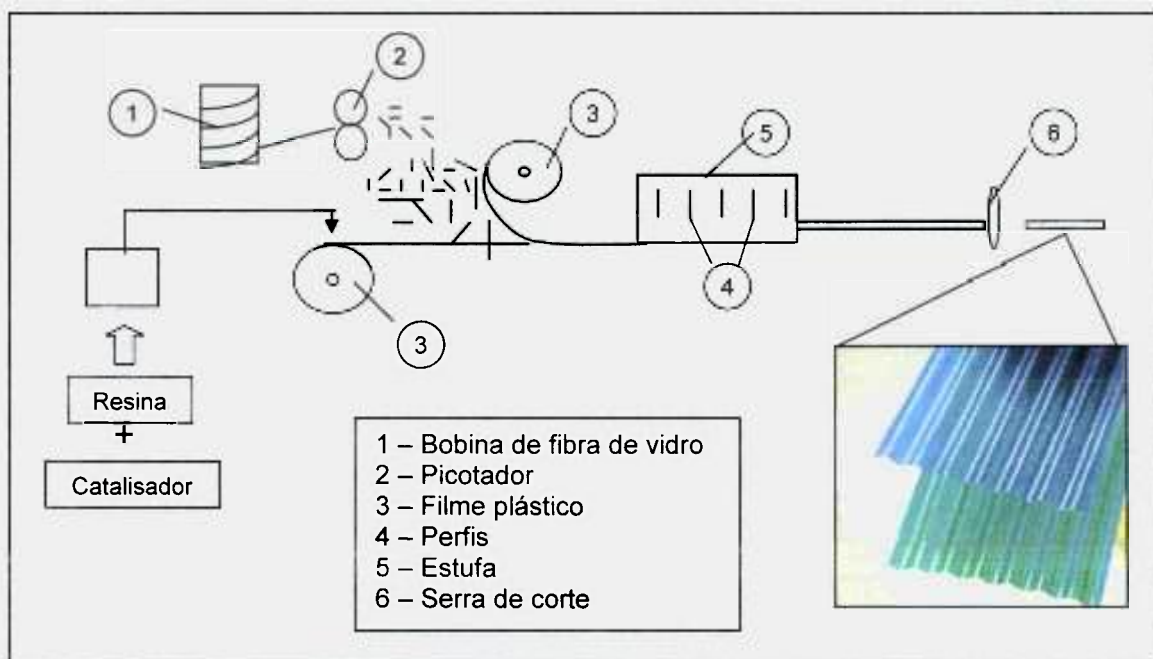


FIGURA 14. Esquema do processo de fabricação de telhas em PRFV – processo de molde aberto: laminação contínua.

Os processos de moldes fechados são processos que utilizam moldes

macho e fêmea, onde o composto de moldagem é submetido a uma pressão que garante a perfeita compactação das diversas camadas do laminado, obtendo-se peças com bom acabamento superficial em ambas as faces. A cura da resina nos processos de moldes fechados pode ser a frio ou a quente, conforme a conveniência, determinada pela relação custo de ferramental versus produtividade. Os processos de moldes fechados mais utilizados são: prensagem a frio; prensagem a quente; pultrusão, empregados na produção de perfis, escadas, pisos industriais e peças automotivas [28].

A FIG. 15 apresenta esquematicamente o processo de RTM (*Resin Transfer Molding*), um dos processos de molde fechado aplicado à produção em série de peças industriais. Este processo consiste na injeção de resina com carga dentro do molde fechado, onde o reforço já foi previamente colocado.

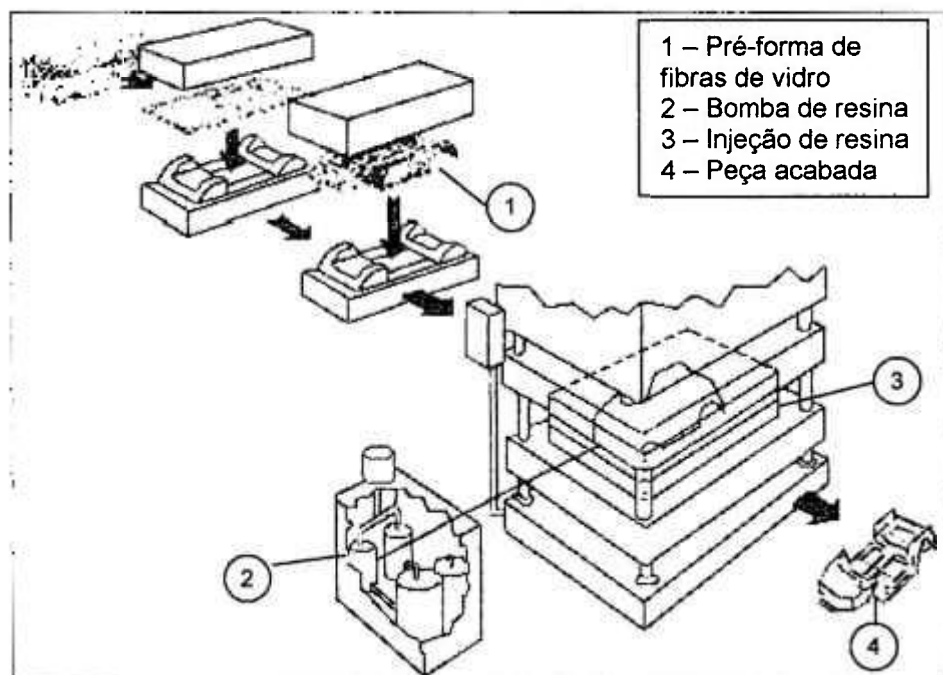


FIGURA 15. Esquema do processo de fabricação de partes automotivas – processo de molde fechado: RTM (*Resin Transfer Molding*).

Os processos de molde aberto comparados com os de moldes fechados têm baixo custo de fabricação de moldes, facilidade de correção de erros no projeto, difícil controle da distribuição uniforme da resina, emissão de estireno elevada e maior quantidade de resíduo gerado no processamento.

A composição do resíduo depende essencialmente do tipo de processo de fabricação empregado na produção de peças em PRFV. Regra geral, os resíduos provenientes de processos de moldes fechados contêm elevados teores de cargas minerais, porém fibras de vidro e resina em menor proporção. No caso dos de molde aberto, a relação entre resina e fibra é igual ou maior que 70/30, podendo-se fazer uso de cargas minerais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização do resíduo se deu pela determinação da granulometria, composição química e morfologia. As matrizes com material particulado, obtido a partir da moagem de resíduos da fabricação de telhas de PRFV, incorporado em massa para produção de cerâmica vermelha, argamassa de cimento Portland e poliéster insaturado, foram caracterizados por ensaios tecnológicos.

4.1. Obtenção do material particulado

Para o estudo foram utilizadas as rebarbas de telhas de poliéster reforçado com fibras de vidro geradas durante o processo de fabricação (FIG.16).



FIGURA 16. Resíduo de telhas de PRFV em forma de tiras, como recebido.

O resíduo foi moído, a fim de obter-se um material particulado para incorporação em matrizes de argila, cimento Portland e resina de poliéster insaturado, realizado como esquematizado na FIG. 17.

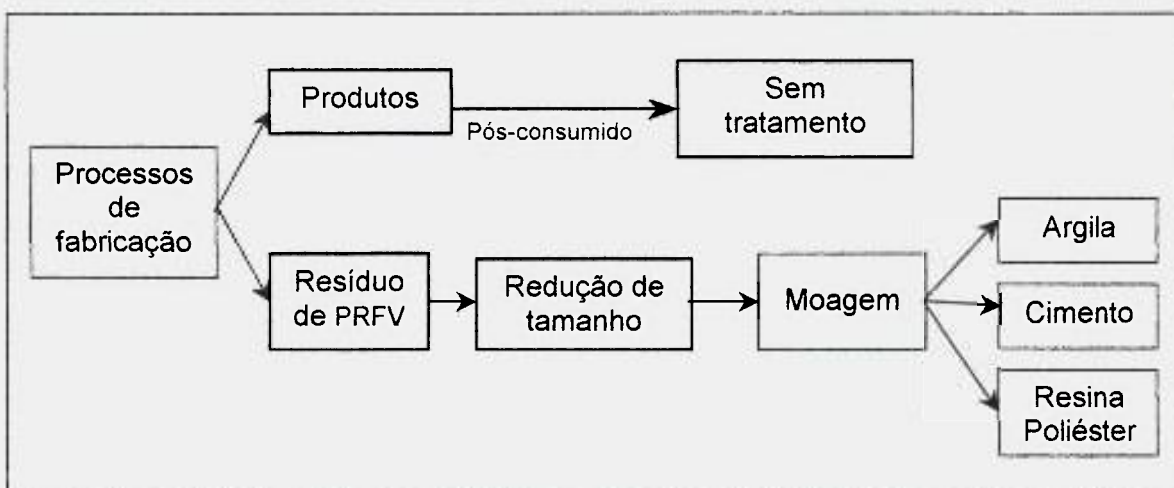


FIGURA 17. Fluxograma de moagem e disposição do resíduo de PRFV.

O material particulado foi produzido por dois processos subseqüentes: a fragmentação do material em moinho de facas (redução de tamanho dos pedaços a 5 x 5 mm ou inferiores) e a moagem deste em moinho de bolas, utilizando-se esferas de aço de 6,35 mm de diâmetro na proporção de 1:9, ou seja, um quilo de material para nove quilos de esferas de aço, por 4 horas, sendo processado um total de dois quilos de material (FIG. 18). Visando minimizar a contaminação do resíduo por resquícios de outros materiais, anteriormente processados nos respectivos equipamentos, foi realizada a moagem prévia de um quilo de material, o qual foi descartado.

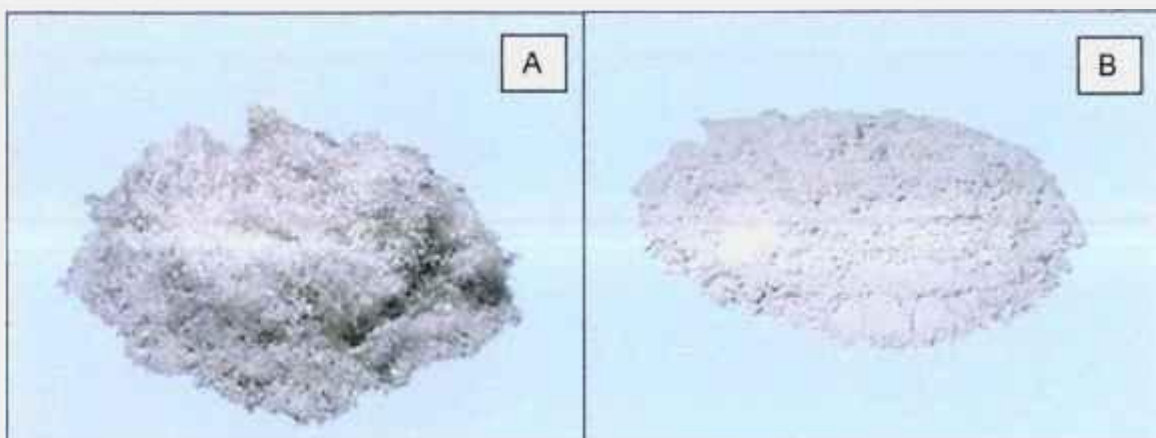


FIGURA 18. Resíduo da fabricação de telhas de PRFV processado. A) Resíduo fragmentado; B) Resíduo moído.

4.2. Caracterização do resíduo

O material em estudo foi calcinado a fim de se conhecer a relação entre resina e fibras de vidro. Para tanto, separaram-se dez gramas de material como recebido, que foram colocados em cadinho de alumina limpo e seco. Pesou-se o cadinho contendo o material, sendo levado a seguir para a queima em forno elétrico, em atmosfera oxidante, a 600 °C, por 2 horas. Após a calcinação, pesou-se o cadinho contendo o material residual (fibras de vidro). A relação entre resina e fibras de vidro foi determinada usando-se as equações de 1 a 4.

$$P1 - P2 = Mr \quad (1)$$

$$Mt - Mr = Mf \quad (2)$$

$$mr = \frac{Mr}{Mt} \times 100 \quad (3)$$

$$mf = \frac{Mf}{Mt} \times 100 \quad (4)$$

onde: P1 – massa do cadinho contendo o resíduo antes da calcinação; P2 – massa do cadinho contendo o resíduo após a calcinação; Mr – massa da resina no resíduo; Mf – massa de fibras de vidro no resíduo; Mt – massa do resíduo (Mr + Mf); mr – fração mássica de resina; mf – fração mássica de fibras de vidro. Para a caracterização do material particulado foram determinadas a granulometria, a composição química e a morfologia.

4.2.1. Determinação da granulometria

O material particulado teve a sua distribuição de tamanho de partículas classificada em analisador por espalhamento a laser que opera na faixa de 0,04 a 500 μm . Na FIG. 19, encontra-se a representação esquemática do princípio de operação do equipamento. A análise foi realizada em modo líquido e a dispersão do PRFV foi realizada em meio aquoso, assistida por ultra-som e por dispersante comercial (pirofosfato de sódio).

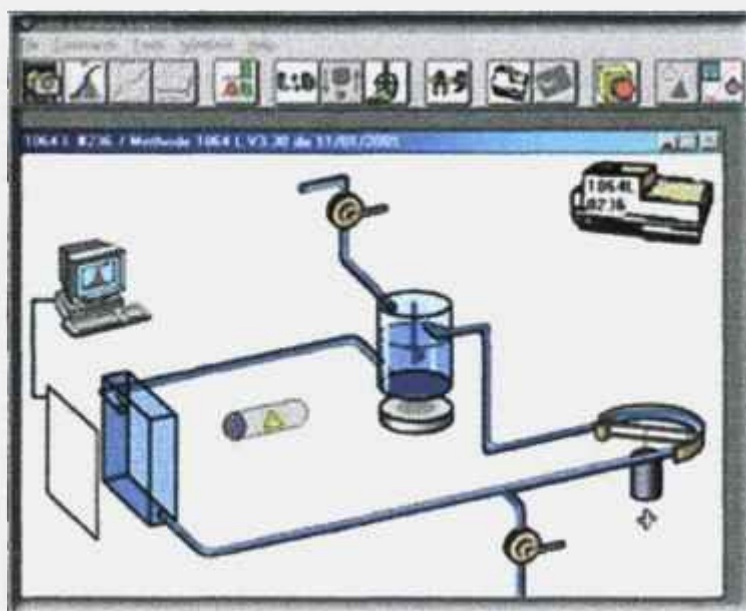


FIGURA 19. Interface do software mostrando o arranjo simplificado do analisador de tamanho de partículas por espalhamento a laser.

4.2.2. Determinação da composição química

Analisou-se a composição química do resíduo de PRFV por espectroscopia de fluorescência de raios-X para os seguintes elementos: C, Si, Ca, Al, B, Mg, K, Fe, Na, Ti, Cl, Co, Sr, P, S, Mn, Si, Zr, Zn, Ni, As, Pb, Rb, Cu e Cr. Para a análise semiquantitativa utilizaram-se três pastilhas de 4 cm de diâmetro e aproximadamente 5 mm de espessura, prensadas com o material particulado sem adição de aglutinante. As pastilhas foram posicionadas nos porta-amostras e colocadas na câmara do equipamento. Os parâmetros foram inseridos no software e deu-se início ao ensaio. Ao final emitiu-se um relatório contendo gráficos com picos dos elementos presentes na amostra.

4.2.3. Determinação da morfologia

A morfologia das partículas do pó de PRFV foi verificada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A amostra em forma de pó foi fixada em fita adesiva, presa ao porta-amostra, recoberta com ouro e colocada na câmara do MEV para visualização das imagens.

4.3. Caracterização das matrizes

Nesse trabalho utilizou-se um taguá comercial, da região de Jarinú, Jundiaí, SP; cimento comercial Portland e resina de poliéster comercial. A preparação dos corpos de prova denominados “branco” (sem incorporação de resíduo), bem como os ensaios tecnológicos realizados com os respectivos materiais estão descritos no item 4.5.

4.3.1. Determinação da composição mineralógica da argila

Para a determinação da composição mineralógica, as argilas *in natura* e queimadas a 950 °C e a 1050 °C foram submetidas ao ensaio de difração de raios-X em difratômetro de raios-X. Condições do ensaio:

- Radiação: $K\alpha$ de cobre
- Ângulos: partindo de 2 graus (2θ) a 90 graus (2θ).
- Velocidades: operação por passos (*steps*), sendo que cada passo foi de 0,02 graus (2θ), com tempo de permanência em cada passo de 1 segundo.

4.3.2. Características do cimento Portland

O cimento Portland usado neste trabalho foi o tipo II-E-32, cuja composição é clínquer Portland, gesso, filler calcário e escória de alto forno, o qual é produzido segundo a norma NBR 11578 [33]. A classe 32 representa o mínimo de resistência à compressão aos 28 dias de idade, em MPa [34]. Este encontra em aplicações de uso geral em concretos e argamassas, com bom desempenho em ambientes agressivos [33].

4.3.3. Características da resina

A resina poliéster comercial utilizada como matriz foi a ortoftálica, comumente usada para produção de telhas, botões e domos. Os parâmetros definidos pelo fabricante são:

- Viscosidade a 25 °C (CPS): 1000 - 1500
- Tempo de gel a 25 °C (min): 9 - 15
- Teor de estireno (% em massa): 28 - 32

A catálise adequada, nesse caso, ocorre pelo acréscimo à resina de 1,0 % em massa de peróxido de metiletilcetona (MEKP) e 0,5 % em massa de acelerador de cobalto a 6 % [35]. O MEKP é um líquido incolor que tem a função de iniciar a cura de poliésteres insaturados e é o mais utilizado para a cura a frio. Deve-se observar o risco de explosão no caso da mistura direta do MEKP com o acelerador, portanto é recomendável misturar primeiramente o acelerador à resina e após a sua completa homogeneização adicionar o MEKP.

4.4. Incorporação do material particulado

O pó de PRFV foi incorporado às matrizes de argila, cimento e resina de poliéster, conformando-se corpos de prova a fim de se avaliar as propriedades físicas e mecânicas.

4.4.1. Matriz de cerâmica vermelha

Realizou-se um teste exploratório, de modo a conhecer quais as porcentagens aceitáveis de resíduo na massa cerâmica, para aplicação em revestimentos cerâmicos. Para tanto, incorporou-se o resíduo à argila nas proporções de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa. Os corpos de prova foram conformados na forma esferoidal, secos em estufa a 110 °C, por 24 horas e queimados em forno de resistência elétrica, em atmosfera oxidante, a 900 °C, com patamar de 2 horas (FIG. 20).



FIGURA 20. Corpo de prova, na forma esferoidal, queimado a 900 °C.

Observando-se a cor dos corpos cerâmicos após a queima, verificou-se que poderiam ser descartadas as concentrações de 30, 40 e 50 % de PRFV, devido à presença de manchas indesejáveis, ocorridas provavelmente em decorrência de insuficiência de oxigênio para queima, como pode ser observado na FIG. 21.



FIGURA 21. Detalhe da mancha ocorrida nos corpos de prova, na forma esferoidal, queimados a 900 °C, para concentrações de 30, 40 e 50 % de resíduo de PRFV.

A partir do resultado do teste exploratório definiu-se realizar o estudo com teores de 0 (“branco”) 5, 10 e 20 % de PRFV. A porcentagem de resina que compôs a massa de prensagem foi calculada pelas equações 5 e 6.

$$M_{\text{PRFV}} \times \frac{M_r}{M_t} = M_R \quad (5)$$

$$\% \text{ RP} = \frac{M_R}{M_P} \times 100 \quad (6)$$

onde: M_{PRFV} – massa de resíduo; M_R – massa de resina na massa de resíduo; M_P – massa de prensagem; % RP – porcentagem de resina na massa de prensagem.

A argila para a conformação dos corpos de prova foi peneirada em

malha ABNT 35 (abertura 0,4 mm), e umedecida até aproximadamente 10 % em massa. A massa semi-seca foi peneirada em malha ABNT 16 (abertura 1,0 mm) e com ela foram moldados trinta corpos de prova de cada composição. Na TAB. 02 encontram-se as composições das massas de prensagem para conformação de trinta corpos de prova para cada uma das proporções de mistura. Os corpos de prova foram prensados a 20 MPa, em prensa hidráulica de 15 toneladas, em forma de barras prismáticas (60 x 20 mm), utilizando-se molde metálico (FIG. 22).

TABELA 02. Composição das massas de prensagem.

Amostra (% PRFV)	Taguá (g)	PRFV (g)	Água (mL)
0	300	-	30
5	285	15	30
10	270	30	30
20	240	60	30

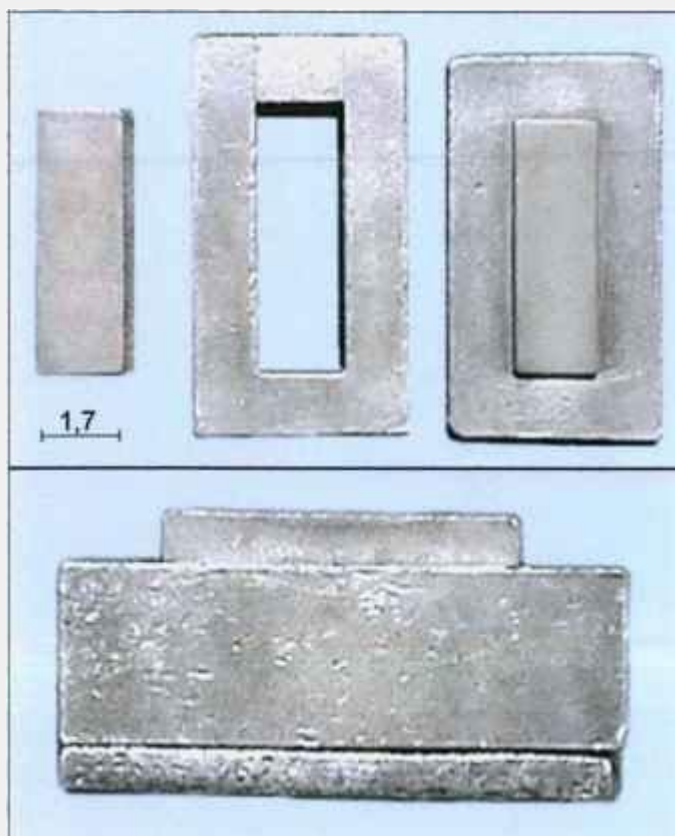


FIGURA 22. Molde metálico utilizado para a conformação dos corpos de prova em forma de barras prismáticas.

Após a prensagem os corpos de prova foram pesados e tiveram seu comprimento medido, sendo em seguida levados para secar em estufa a 110 °C, por 24 horas. Vinte unidades foram queimadas em forno de resistência elétrica, em atmosfera oxidante, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar ou tempo de residência de 2 horas, sendo dez queimadas a 950 °C e dez a 1050 °C. Foram reservados dez corpos de prova secos a 110°C, para os ensaios de retração de secagem e resistência do corpo seco (FIG. 23). O resfriamento dos corpos de prova foi gradativo dentro do forno.

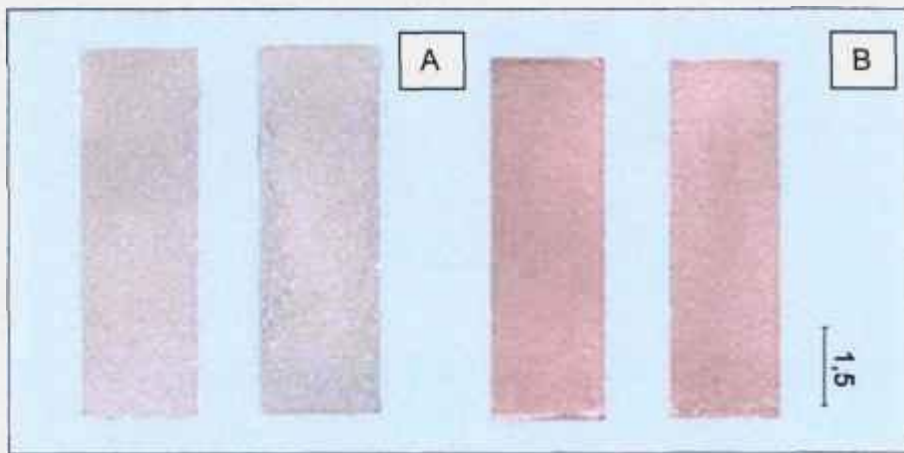


FIGURA 23. Corpos de prova na forma de barras prismáticas: A) secos a 110 °C e B) queimados a 950 °C e 1050 °C.

Os corpos de prova queimados foram submetidos aos ensaios de absorção de água, perda ao fogo, retração linear total, porosidade aparente, massa específica aparente e módulo de resistência à flexão.

4.4.2. Matriz de cimento Portland

Assim como para os corpos de prova cerâmicos, fez-se primeiramente um teste exploratório a fim de saber quais as porcentagens aceitáveis de resíduo na argamassa de cimento. Para tanto, incorporou-se o resíduo ao cimento Portland nas proporções de 5 e 10 % em massa. Cinco corpos de prova foram conformados em recipientes plásticos de 100 mL de volume, curado em câmara úmida, por dois dias (FIG. 24). A partir do aspecto geral dos corpos de cimento verificou-se que não houve separação do pó de PRFV da argamassa de cimento. Desse modo, as concentrações propostas foram adotadas para o estudo.

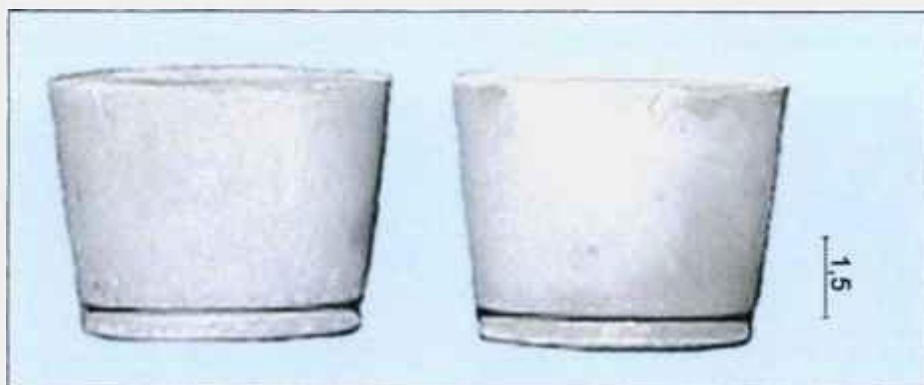


FIGURA 24. Corpos de prova conformados para o teste exploratório.

Na preparação do “branco”, separou-se 100 g de cimento Portland e adicionaram-se 40 mL de água; o que corresponde a 40 % de água em relação à massa de cimento seco. Na confecção dos corpos de prova a porcentagem de água e de resíduo é calculada em relação à massa de cimento seco, conforme TAB. 03. Esta é uma prática comum na construção civil.

TABELA 03. Formulação de argamassa de cimento Portland para preparação de corpos de prova cilíndricos.

Amostra (% PRFV)	Cimento (g)	PRFV (g)	Água (mL)
0	100	-	40
5	100	5	40
10	100	10	40

Os corpos de prova foram conformados em moldes de forma cilíndrica com base rosqueada (FIG. 25), com 100 mm de altura e 50 mm de diâmetro interno.

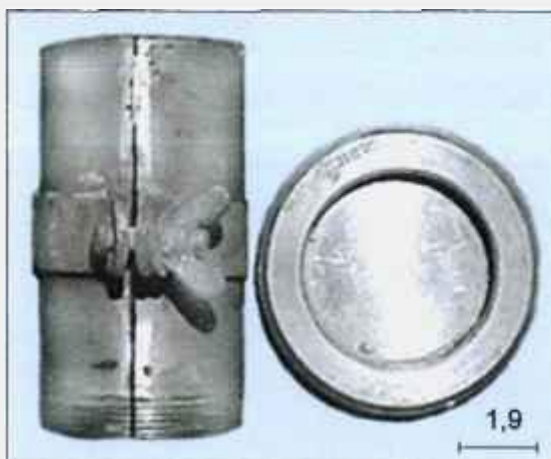


FIGURA 25. Molde metálico utilizado para a conformação dos corpos de prova de argamassa de cimento na forma cilíndrica.

Na FIG. 26 são apresentados os corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão após serem curados por 28 dias, sendo 24 horas em câmara úmida e o tempo restante imersos em tanque de água saturada de cal, de acordo com a norma NBR 7215.

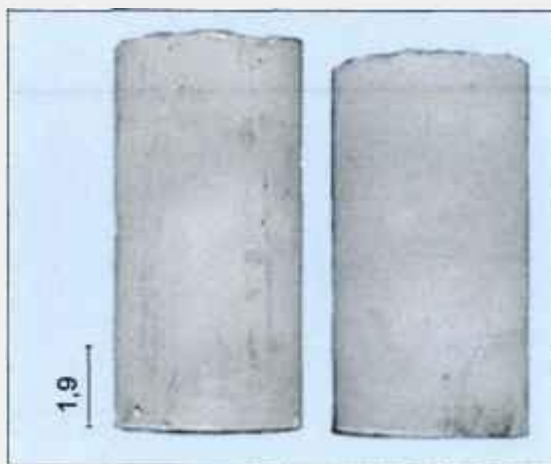


FIGURA 26. Corpos de prova, na forma cilíndrica, curados por 28 dias.

4.4.3. Matriz de poliéster insaturado

A conformação dos corpos de prova em resina de poliéster deu-se a partir de um molde de silicone. A construção deste foi realizada a partir de um modelo, o qual foi usinado em alumínio nas dimensões definidas pela norma ASTM 638 M [36]. Colou-se o modelo no fundo de uma caixa de papelão

(7 x 15 cm) e despejou-se sobre ele a resina de silicone catalisada, a cura (endurecimento) ocorreu em 24 horas (FIG. 27).

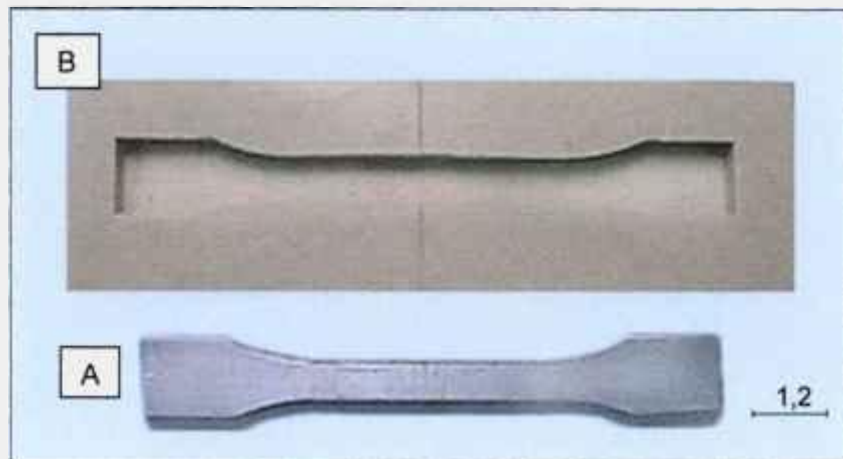


FIGURA 27. A) Modelo utilizado na construção do molde. B) Molde usado na conformação dos corpos de prova.

Para essa aplicação, o pó de PRFV foi tratado térmicamente em estufa a 80 °C, por 3 horas, de forma a reduzir sua reatividade, ou seja, minimizar os efeitos dos reagentes retidos no resíduo, os quais causam a aceleração imprópria da cura da resina virgem. Na conformação dos corpos de prova para o ensaio de resistência à tração, a resina de poliéster insaturada acelerada e catalisada, sem a presença de material particulado (carga), foi despejada no molde, onde permaneceu até a cura (aproximadamente 3 horas) (FIG. 28). A cura completa foi realizada em estufa a 60 °C, por 3 horas. O mesmo procedimento foi realizado na conformação de corpos de prova com carga. Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à tração conforme descrito na norma ASTM 638 M [36].

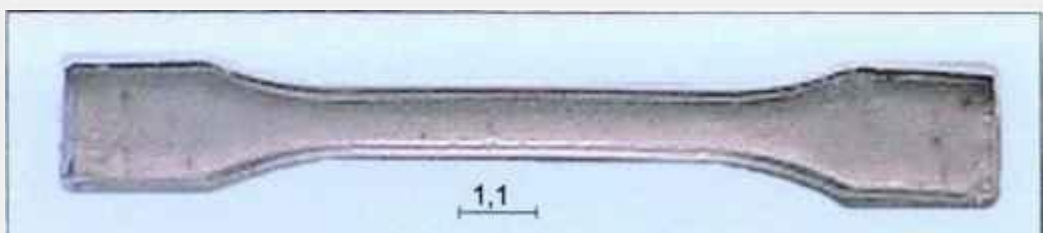


FIGURA 28. Corpos de prova em resina de poliéster insaturada para ensaio de tração.

4.5. Ensaio tecnológicos

4.5.1. Ensaio na matriz argilosa

Os corpos de prova cerâmicos foram submetidos aos ensaios de perda ao fogo, retração linear total, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência à flexão.

4.5.1.1. Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo, realizado em corpos de prova argilosos, consiste na determinação da porcentagem de materiais orgânicos presentes na composição e perdas por desidroxilação, a qual foi calculada utilizando-se a equação 7. Pesou-se em balança semi-analítica cada um dos dez corpos de prova secos a 110 °C, e após a queima, a 950 °C e a 1050 °C.

$$\text{Perda ao fogo} = \frac{(P_s - P_q)}{P_s} \times 100 \quad (7)$$

onde: P_s – peso dos corpos de prova secos; P_q – peso dos corpos de prova após a queima.

4.5.1.2. Retração linear total

A retração linear total, determinada para corpos cerâmicos, é a porcentagem de retração que o corpo de prova sofre desde a sua conformação até a queima. Mediu-se com paquímetro digital o comprimento dos corpos antes da secagem e após a queima. A partir da equação 8 calculou-se a retração linear total.

$$\text{Retração linear total} = \frac{(C_v - C_q)}{C_v} \times 100 \quad (8)$$

onde: C_v – comprimento do corpo a verde; C_q – comprimento dos corpos de prova após a queima.

4.5.1.3. Ensaio de resistência à flexão

No ensaio de resistência à flexão de três pontos o corpo de prova foi posicionado sobre dois apoios que distam 40 mm entre si e submetido a uma força descendente, aplicada no centro do corpo de prova, com velocidade constante de 5 mm/s (FIG. 29).

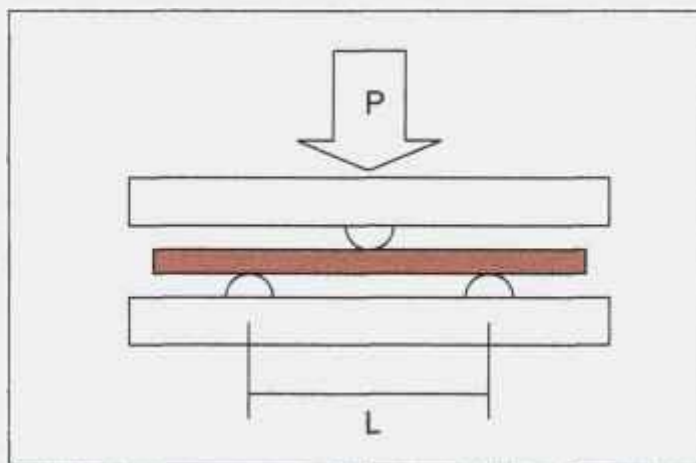


FIGURA 29. Esquema do posicionamento do corpo de prova durante o ensaio de flexão de três pontos.

Utilizando-se uma máquina de ensaio universal, obteve-se a força máxima na ruptura, em Newton. Mediram-se a largura e a espessura da seção de ruptura do corpo de prova, para o cálculo da tensão de resistência à flexão (TRF), conforme equação 9, expresso em MPa.

$$TRF = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot a^2 \cdot b} \quad (9)$$

onde: P – força (N); L – distância entre os cutelos (40 mm); a – espessura (mm); b – largura (mm).

4.5.1.4. Absorção de água para corpos argilosos

Os corpos de prova rompidos no ensaio de resistência à flexão foram colocados em béquer com água e levados à fervura por 4 horas, contando-se o tempo após o início da fervura. Depois de resfriados realizou-se a pesagem dos mesmos imersos em água, em balança semi-analítica. A seguir removeu-se o

excesso de água da superfície dos corpos de prova com um pano e então foram pesados úmidos. As peças úmidas foram colocadas em estufa a 110 °C, por 24 horas e pesadas depois de secas. O teste de absorção de água se dá a partir da saturação de água no corpo de prova cerâmico, permitindo o cálculo da absorção aparente, volume aparente, porosidade aparente e massa específica aparente, indicados nas equações 10, 11, 12 e 13, respectivamente.

$$AA = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \times 100 \quad (10)$$

$$V_a = M_u - M_i \quad (11)$$

$$PA = \frac{(M_u - M_s)}{V_a} \times 100 \quad (12)$$

$$MEA = \frac{M_s}{V_a} \quad (13)$$

onde: AA – absorção aparente; V_a – volume aparente; PA – porosidade aparente; MEA – massa específica aparente; M_i – massa imersa; M_u – massa úmida; M_s – massa seca.

4.5.1.5. Determinação da morfologia

A morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova após a queima foi verificada em MEV, para análise do grau de porosidade. A amostra foi fixada em fita adesiva com a face a ser analisada para cima, presa ao porta-amostra, recoberta com ouro e colocada na câmara do MEV para visualização das imagens.

4.5.2. Ensaios na matriz de cimento

Os corpos de prova de argamassa de cimento Portland foram submetidos ao ensaio de absorção de água e resistência à compressão.

4.5.2.1. Absorção de água para argamassas de cimento Portland

Os corpos de prova foram conformados em recipientes plásticos de 50 mL, com teores de 0, 5 e 10 % de PRFV, conforme formulação apresentada na TAB. 04.

TABELA 04. Formulação de argamassa de cimento Portland para preparação de corpos de prova para o ensaio de absorção de água.

Amostra (% PRFV)	Cimento (g)	PRFV (g)	Água (mL)
0	50	-	20
5	50	2,5	20
10	50	5,0	20

Após a cura de 28 dias, as amostras foram colocadas em estufa a 100 °C, por 72 horas, resfriadas ao ar e pesadas. Em seguida, imergiu-se 1/3 do volume dos corpos de prova por quatro horas, 2/3 nas quatro horas subseqüentes e, mantidos completamente imersos por 64 horas. Finalizadas as 72 horas de imersão as amostras foram pesadas. A partir do ensaio descrito, segundo a norma NBR 9778 [37], determinou-se a absorção de água pela equação 10.

4.5.2.2. Ensaio de resistência à compressão

Os corpos de prova cilíndricos, de 100 mm de altura e 50 mm de diâmetro, tiveram os topos e as bases capeados com uma mistura de quartzo em pó, sendo em seguida submetidos ao ensaio de resistência à compressão em máquina de ensaio universal, conforme a norma NBR 7215 [38].

4.5.3. Ensaio na matriz de resina

Os corpos de prova de resina de poliéster foram submetidos ao ensaio de resistência à tração em máquina de ensaio universal conforme a norma ASTM 638 M. A velocidade de deslocamento foi de 5 mm/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tendo em vista as análises realizadas com a matriz de argila, com o resíduo de PRFV e com os corpos de provas de composições diversas obteve-se os resultados descritos a seguir.

5.1. Determinação da composição mineralógica da argila

Na análise da composição mineralógica, realizada por meio de difração de raios-X, foi possível detectar os principais argilominerais presentes nas amostras da argila *in natura*, queimada a 950 °C e a 1050 °C. Nas FIG. 30, 31 e 32 estão identificados os picos característicos dos argilominerais presentes. Os argilominerais encontrados em cada amostra estão listados na TAB. 05. Observa-se que ocorre a decomposição de alguns dos principais argilominerais presentes na amostra e a transformação da estrutura de outros.

TABELA 05. Argilominerais presentes na amostra de argila *in natura* e minerais encontrados em argila queimada a 950 °C e a 1050 °C.

Taguá		
<i>In natura</i>	Queimado a 950 °C	Queimado a 1050 °C
Vermiculita	Muscovita	
Muscovita	Mulita	Mulita
Caulinita	Caulinita	Cristobalita
Quartzo	Quartzo	Quartzo

A composição mineralógica está diretamente relacionada à composição química da argila, esta por sua vez reflete na definição das cores após a queima, especialmente nas tonalidades da cor vermelha. Além desse fator há um efeito nas propriedades reológicas do sistema “taguá + água” que influi significativamente na plasticidade das massas e, portanto no processo de conformação das peças [23]. O módulo de resistência à flexão depende da distribuição granulométrica e da composição mineralógica da argila [21].

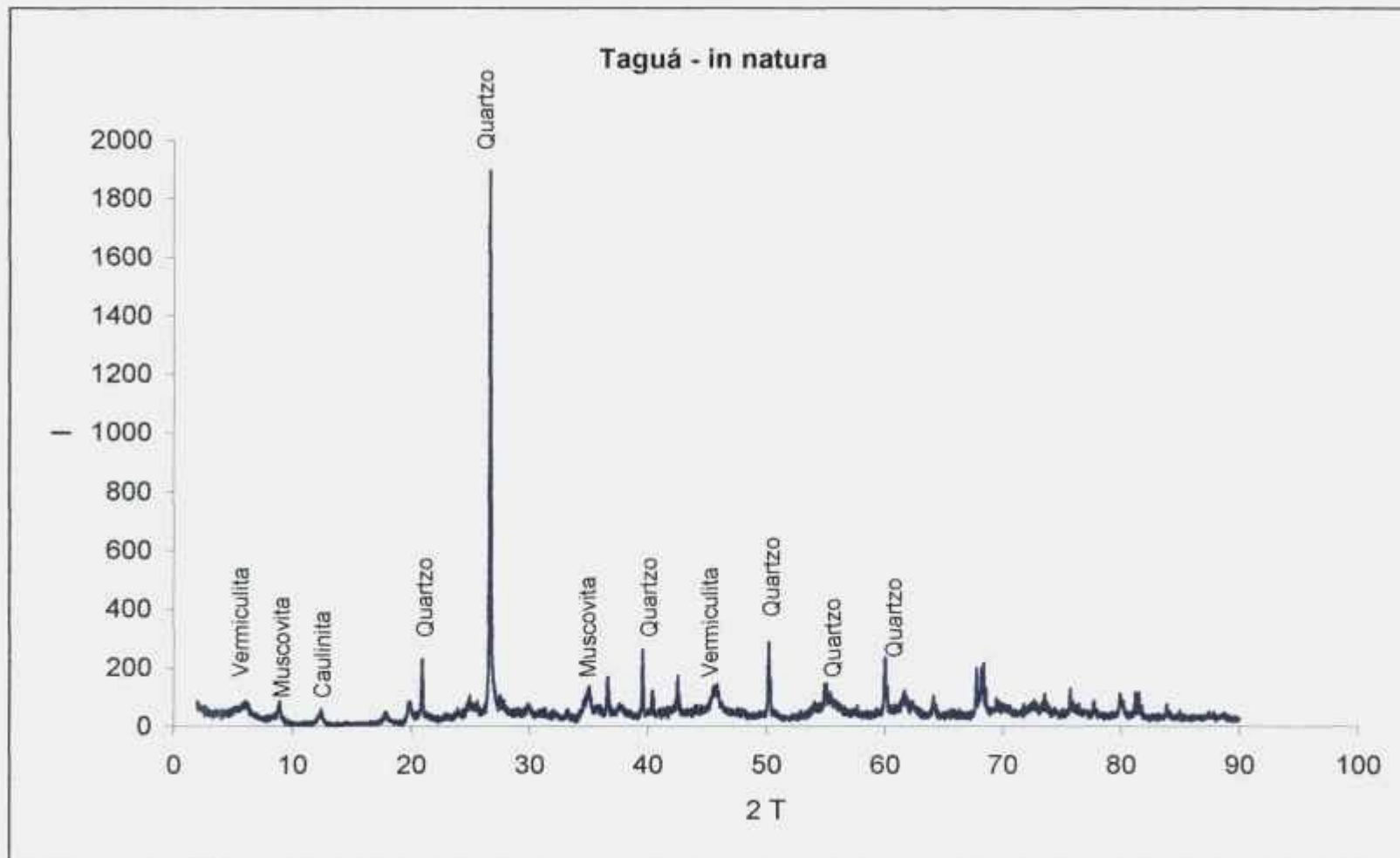


FIGURA 30. Difratoograma de raios-X da amostra de taguá *in natura*.

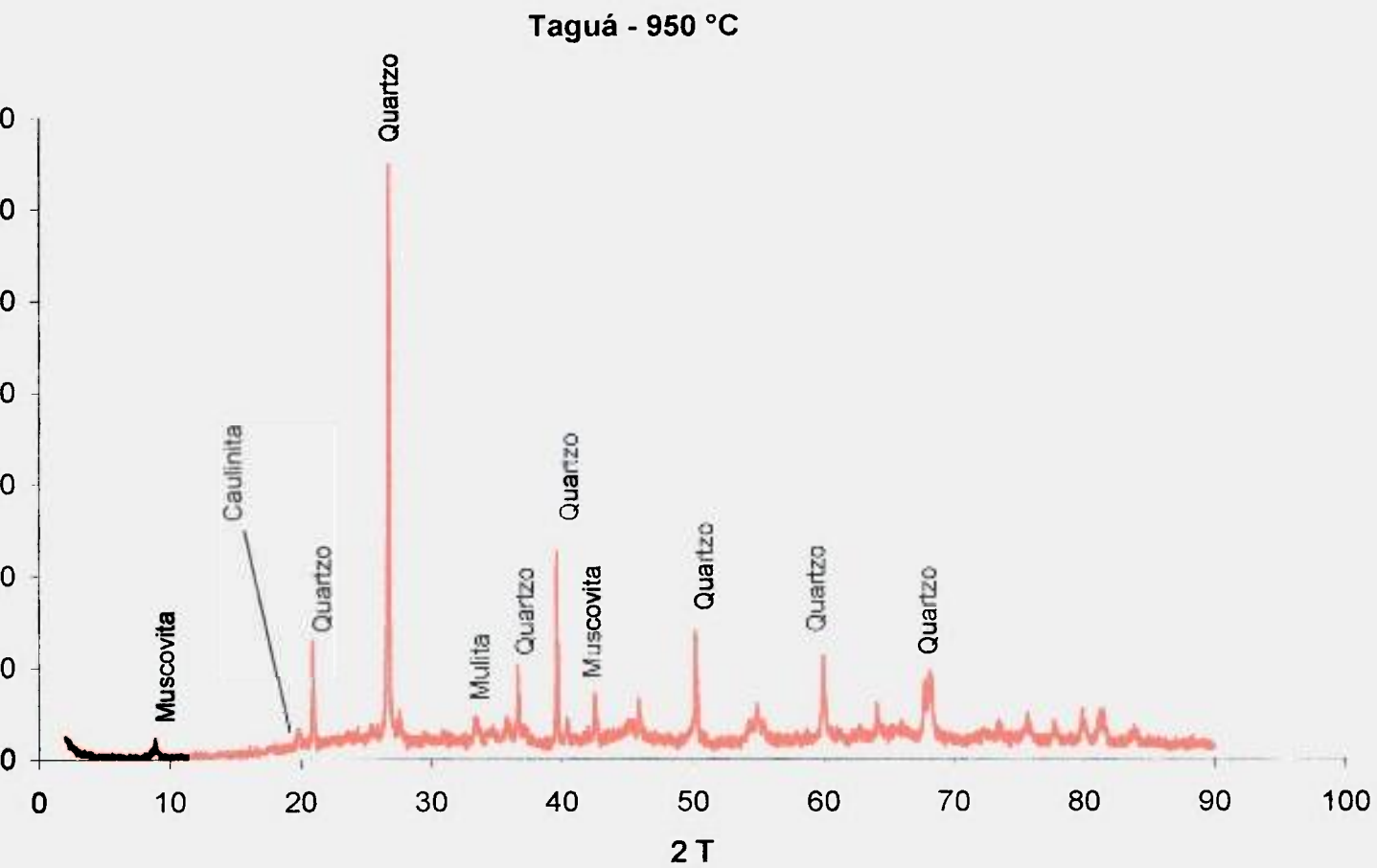


FIGURA 31. Difratoograma de raios-X da amostra de taguá queimado a 950 °C.

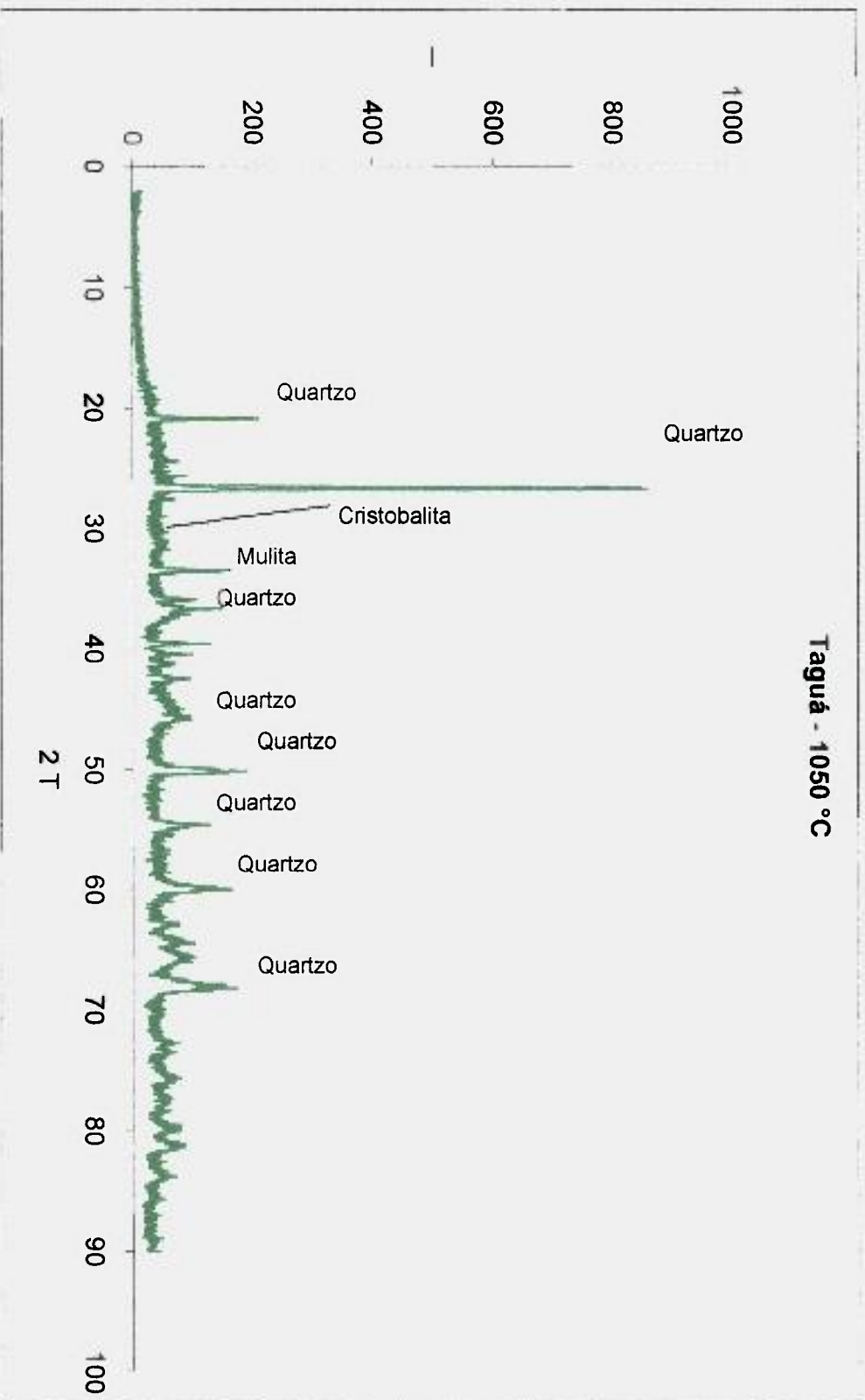


FIGURA 32. Difratoograma de raios-X da amostra de taguá queimado a 1050 °C

5.2. Composição do resíduo

Na calcinação verificou-se que a constituição do material é de 83 % de resina de poliéster e 17 % de fibras de vidro; isento de cargas minerais. Na queima da resina ocorreu a geração de grande quantidade de fumaça e fuligem.

Deve-se observar que caso haja retardante de chama incorporado na composição da resina, a produção de fumaça pode ser mais intensa. No caso de materiais plásticos contendo monômeros aromáticos, como por exemplo o estireno, a geração de fumaça é mais significativa do que para outros polímeros, tais como polietileno e polipropileno [19]

A composição do resíduo de PRFV depende do tipo de processo de fabricação do qual o mesmo provém, seja ele de molde aberto ou fechado. Neste caso, o resíduo é originário de um processo de molde aberto e por isso, via de regra, apresenta maior fração de resina do que em processos de molde fechado.

A composição química do resíduo de PRFV, determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X, encontra-se na TAB. 06.

TABELA 06. Composição química do resíduo de PRFV.

Principais componentes	Unidade	Composição	Principais componentes	Unidade	Composição
C	%	83,73	Sr	ppm	123
Si	%	5,88	P	ppm	108
Ca	%	7,33	S	ppm	73
Al	%	1,22	Mn	ppm	39
B	%	0,88	Zr	ppm	37
Mg	%	0,59	Zn	ppm	38
K	%	0,11	Ni	ppm	19
Fe	ppm	1068	As	ppm	11
Na	ppm	414	Rb	ppm	10
Ti	ppm	260	Pb	ppm	15
Cl	ppm	195	Cu	ppm	15
Co	ppm	135	Cr	ppm	40

A presença de grande número de elementos na composição do resíduo deve-se à sua própria constituição, seja da resina ou das fibras de vidro, e também aos contaminantes do processo de fabricação das peças em PRFV e da produção do material particulado.

Na porcentagem em que os elementos boro e alumínio se apresentam há o indicativo de que estes são essencialmente provenientes da composição das fibras de vidro do tipo E (alumino-boro-silicato) e, portanto é possível prever o seu comportamento frente à temperatura a que serão submetidas por ocasião da queima da argila. A temperatura de fusão para esse tipo de fibra é em torno de 870 °C. Outros elementos que provavelmente fazem parte da composição das fibras de vidro são: silício, cálcio, magnésio e potássio.

A presença de cobalto na composição do resíduo deve-se ao acelerador de cobalto utilizado na catálise da resina de poliéster insaturado. Acredita-se que a maioria dos elementos fica retida na matriz após a queima da cerâmica vermelha.

Durante o processo de moagem foram retiradas amostras em intervalos de 1 hora, verificando-se que depois de 1 e 2 horas o material apresentava grande quantidade de “grossos”, porém de 3 para 4 horas não apresentou nenhuma variação visível na redução do tamanho das partículas.

Na FIG. 33 é possível verificar a falta de uniformidade do tamanho e forma das partículas obtidas na moagem dos resíduos de PRFV, nela a resina apresenta-se em forma de placas e as fibras de vidro em forma de bastonetes.

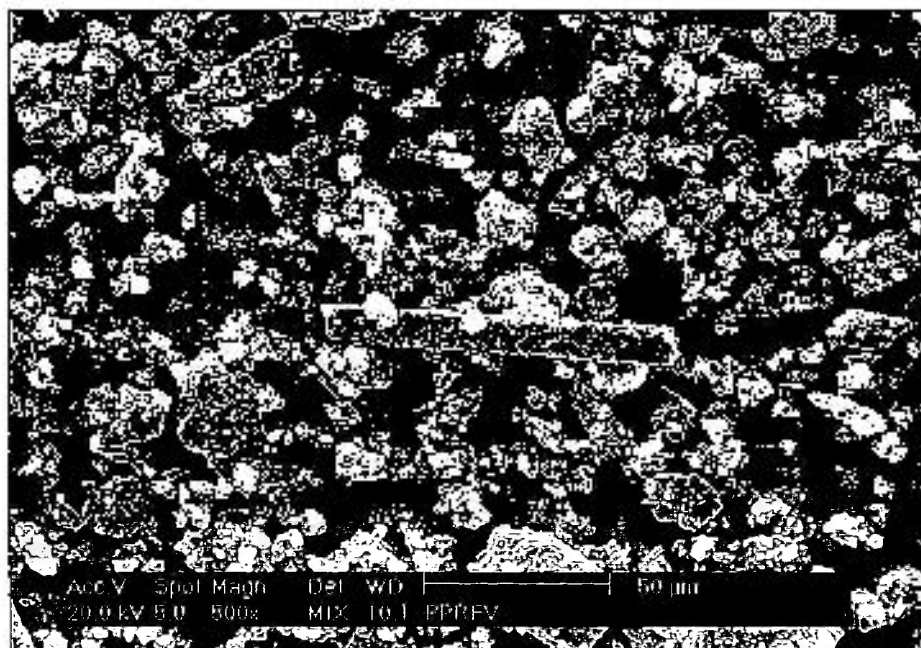


FIGURA 33. Morfologia das partículas resultantes da moagem do resíduo de PRFV, observada em microscópio eletrônico de varredura.

O fato pode ser confirmado pela curva de distribuição de tamanho de partículas obtida em analisador de tamanho de partículas por espalhamento a laser, para o PRFV moído por 4 horas, encontrando-se 4 modas principais: **x**, **y**, **z** e **w** (FIG. 34).

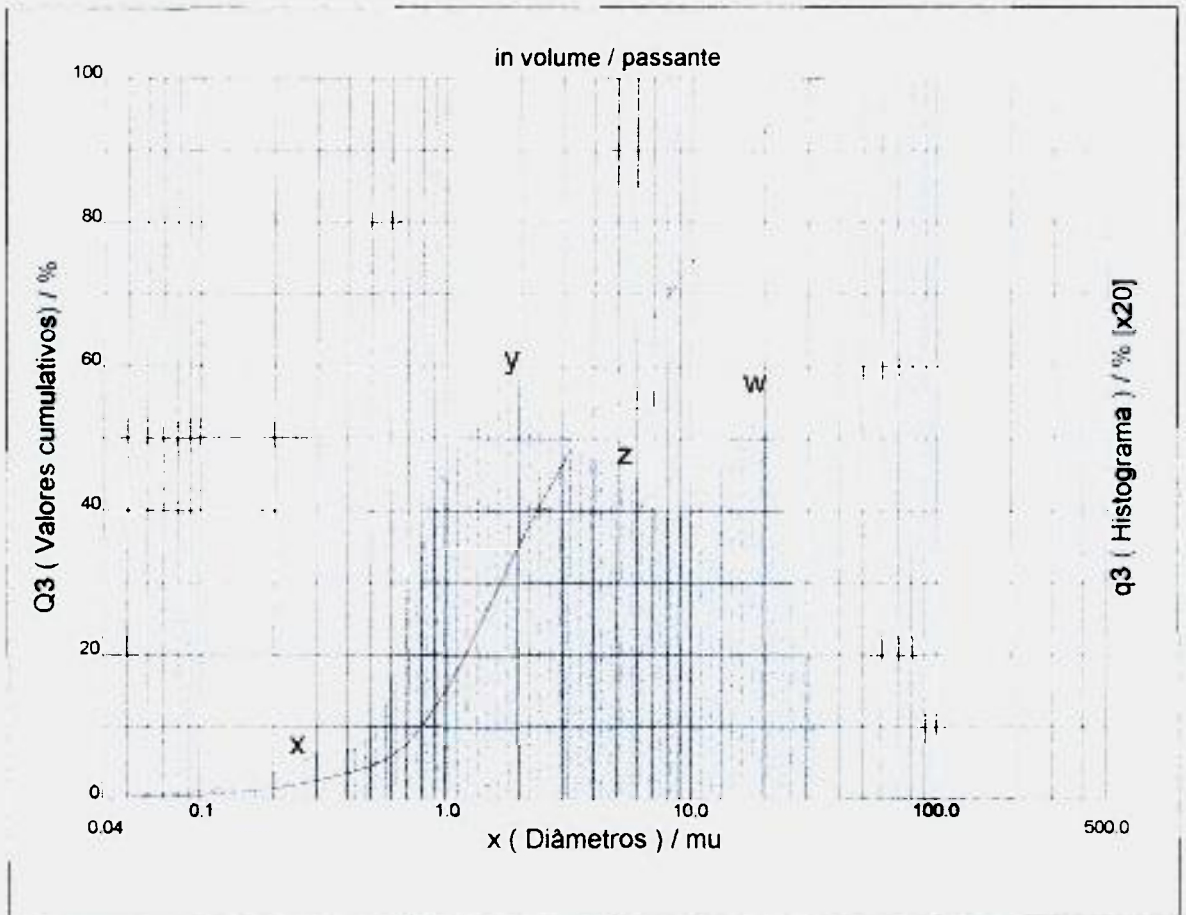


FIGURA 34. Curva de distribuição de tamanho de partículas obtida em analisador de tamanho de partículas por espalhamento a laser, para o PRFV moído por 4 horas.

A primeira moda, chamada **x**, mostra uma pequena fração de finos, enquanto as demais, **y**, **z** e **w**, representam uma fração predominante de grossos, o que indica a heterogeneidade do tamanho de partículas que compõem o resíduo.

Foram obtidos tamanhos variados de fibras de vidro, por isso acredita-se que nestes esteja incluída a fração de fibras respiráveis, sendo estas definidas como: "partículas em suspensão, transportáveis pelo ar, com diâmetro

de 3 μm ou menos, comprimentos de 5 μm ou mais e, relação comprimento: largura de 5:1” [39]. Quando o material particulado é manipulado levanta-se uma poeira (partículas em suspensão transportáveis pelo ar, formadas por poeiras “incomodas”, incluindo-se aquelas de tamanho não respirável), devendo-se sempre atentar para o uso de máscara adequada contra pó.

5.3. Matriz de cerâmica vermelha

As características dos corpos de prova, secos a 110 °C, são apresentados na TAB. 07; os valores são referentes à média aritmética de determinações em dez corpos de prova, por concentração de resíduo. Na massa de prensagem a resina representa cerca de 4, 8 e 16 % da massa cerâmica total, nas composições com 5, 10 e 20 % de PRFV, respectivamente.

TABELA 07. Características físicas e mecânicas dos corpos de prova a verde (secos a 110 °C).

Características	“Branco”	PRFV (%)		
		5	10	20
Água de amassamento manual (%)	10,0 ± 0,5	10,0 ± 0,5	10,0 ± 0,5	10,0 ± 0,5
Retração linear de secagem (%)	0,9 ± 0,06	0,5 ± 0,09	0,5 ± 0,07	0,4 ± 0,07
Tensão de resistência à flexão (MPa)	5,0 ± 0,2	3,5 ± 0,4	3,6 ± 0,6	2,8 ± 0,7
Cor	Marrom	Marrom	Marrom	Marrom

Os corpos de prova secos a 110 °C apresentaram cor marrom, a qual é característica da argila. A redução na retração linear de secagem deveu-se ao fato do volume do resíduo ser significativamente maior do que o da argila, para uma mesma porção em massa, além deste ter característica hidrófoba.

Os valores limites especificados para a resistência à flexão de corpos de prova a verde estão apresentados na TAB. 08.

TABELA 08. Especificação para resistência à flexão do corpo a verde de argilas para cerâmica vermelha [40].

Massa cerâmica	Tensão de ruptura da massa seca a 110 °C, em MPa (mínimo)
Para tijolos de alvenaria	1,5
Para tijolos furados	2,5
Para telhas	3,0

De acordo com os valores mínimos exigidos para tijolos de alvenaria, tijolos furados e telhas os resultados obtidos para 0, 5 e 10 % de resíduo estão acima do especificado, e, portanto, atendem a resistência necessária ao manuseio. Os resultados para corpos de prova com 20 % de resíduo atendem as exigências para tijolos de alvenaria e tijolos furados, apresentando valor crítico para telhas.

Na TAB. 09 são apresentados os resultados dos ensaios de perda ao fogo (PF), absorção de água (AA), retração linear total (RL), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e tensão de resistência à flexão (TRF) a que foram submetidos os corpos de prova queimados a 950 °C e a 1050 °C. Os valores são referentes à média aritmética de determinações em dez corpos de prova, por concentração de resíduo.

TABELA 09. Características cerâmicas dos corpos de prova após queima a 950 °C e a 1050 °C.

Resíduo PRFV (%)		RL (%)	TRF (MPa)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	PF (%)
Queima a 950 °C	0	3,8 ± 0,9	28,0 ± 2,0	8,2 ± 0,6	17,0 ± 2,0	2,10 ± 0,20	8,30 ± 0,70
	5	4,7 ± 0,2	19,0 ± 1,0	8,7 ± 0,5	17,8 ± 0,9	2,04 ± 0,04	11,70 ± 0,04
	10	4,9 ± 0,5	12,0 ± 2,0	18,0 ± 1,0	33,0 ± 2,0	1,80 ± 0,05	15,40 ± 0,40
	20	3,9 ± 0,4	4,2 ± 0,6	28,9 ± 0,8	42,9 ± 0,8	1,52 ± 0,02	22,40 ± 0,10
Queima a 1050 °C	0	10,3 ± 0,1	28 ± 1	1,1 ± 0,2	2,8 ± 0,5	2,59 ± 0,01	7,13 ± 0,05
	5	10,3 ± 0,1	25 ± 2	1,6 ± 0,1	8,0 ± 1,0	2,33 ± 0,02	11,35 ± 0,03
	10	10,8 ± 0,3	24 ± 2	7,3 ± 0,3	15,9 ± 0,5	2,19 ± 0,01	15,10 ± 0,03
	20	10,4 ± 0,4	12 ± 1	17,0 ± 0,7	32,0 ± 2,0	1,83 ± 0,05	22,60 ± 0,10

Na queima a 950 °C observa-se um aumento na retração linear até 10 % de resíduo, acima deste valor há uma redução da contração devido à presença de grande quantidade de vazios deixada pela queima da resina, contida em maior proporção. Conseqüentemente, verifica-se o aumento da absorção de água, porosidade aparente e da perda ao fogo e, uma redução na massa específica aparente. A tensão de resistência à flexão dos corpos de prova cai significativamente com a adição do resíduo, devido ao aumento da porosidade causada pela queima da resina. Para o teor de 5 % de PRFV o aumento da absorção de água e porosidade aparente é pequeno, porém, sofre uma queda na tensão de resistência à flexão de aproximadamente 24 %.

As especificações para resistência à flexão e absorção de água, determinados para corpos de prova queimados, referentes a tijolos de alvenaria, tijolos furados e telhas, estão na TAB. 10.

TABELA 10. Especificação de argilas para cerâmica vermelha [40].

Massa cerâmica	Tensão de ruptura da massa após queima, em MPa (mínimo)	Absorção de água máxima (%)
Para tijolos de alvenaria	2,0	-
Para tijolos furados	5,5	25
Para telhas	6,5	20

Quanto à absorção de água dos corpos de prova queimados a 950 °C observa-se que para porcentagens de 0, 5 e 10 % de resíduos, exceto para 20 %, os resultados atendem as especificações para telhas e tijolos furados (FIG. 35).

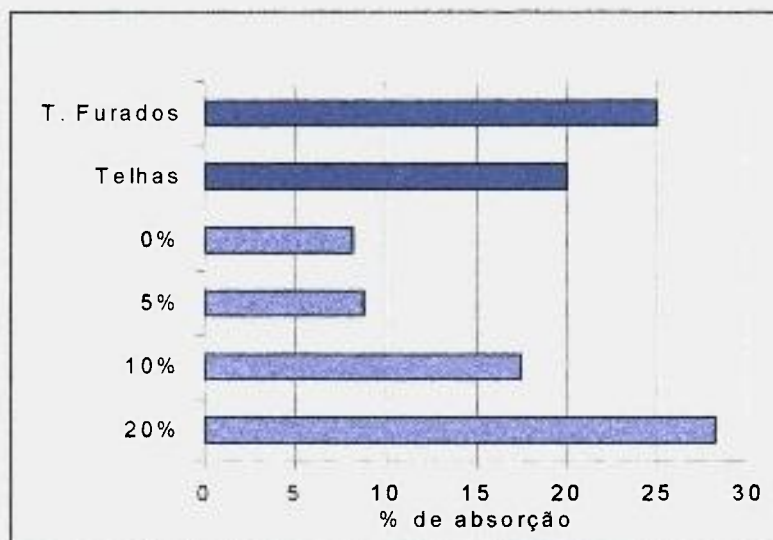


FIGURA 35. Comparativo dos resultados de absorção de água dos corpos de prova queimados a 950 °C com os valores especificados para telhas e tijolos furados.

Os valores de módulo de resistência à flexão dos corpos de prova queimados a 950 °C, para os teores de 0, 5 e 10 % de resíduo, estão acima das especificações para telhas, tijolos furados e de alvenaria. Para 20 % de resíduo incorporado os resultados atendem apenas a especificação para tijolos de alvenaria (FIG. 36).

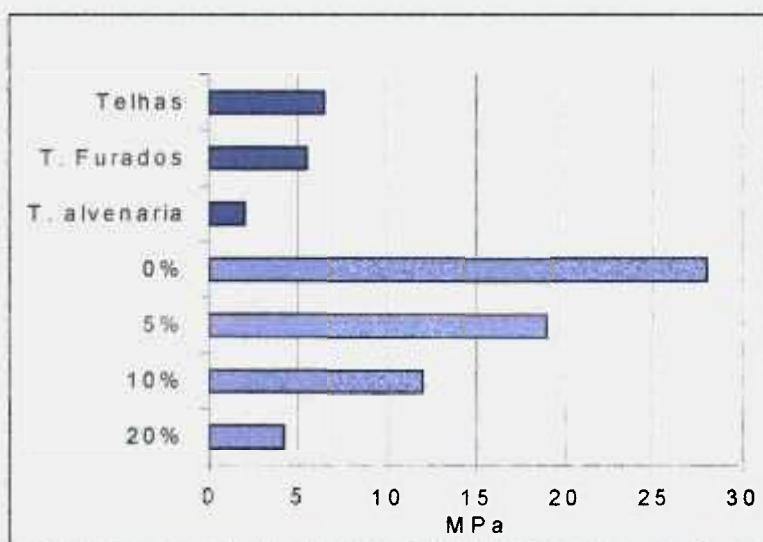


FIGURA 36. Comparativo dos resultados de tensão de resistência à flexão dos corpos de prova queimados a 950 °C com os valores especificados para telhas,

tijolos furados e tijolos de alvenaria.

A partir da análise dos resultados dos corpos de prova queimados a 950 °C verifica-se que para os teores de 5 e 10 % de resíduo incorporado em cerâmica vermelha sua aplicação pode estender-se a telhas, tijolos furados e de alvenaria. Enquanto que para 20 % seu uso se restringe a tijolos de alvenaria, visto que não há especificação para máxima absorção de água e atende a resistência mínima exigida para essa aplicação.

No caso dos corpos de prova queimados a 1050 °C verifica-se que ocorreu uma maior densificação dos corpos cerâmicos, observando-se a diminuição da porosidade e absorção aparentes. A queda na tensão de resistência à flexão da série com 5 % de PRFV, comparada ao “branco” foi de aproximadamente 9,6 %, menor que a dos correspondentes queimados a 950 °C.

Os corpos de prova com porcentagens de 0, 5, 10 e 20 % de resíduo queimados a 1050 °C apresentaram resultados, tanto de absorção de água como de resistência à flexão, que atendem as especificações para telhas, tijolos furados e de alvenaria (FIG. 37 e 38).

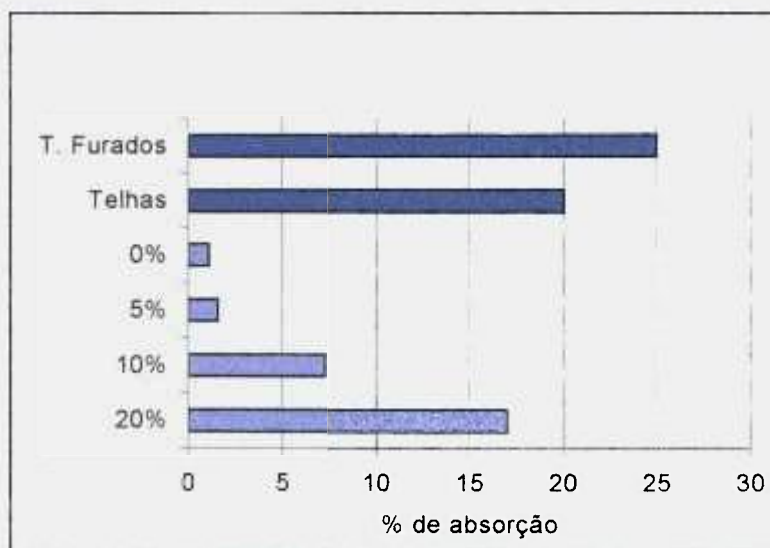


FIGURA 37. Comparativo dos resultados de absorção de água dos corpos de prova queimados a 1050 °C com os valores especificados para telhas e tijolos furados.

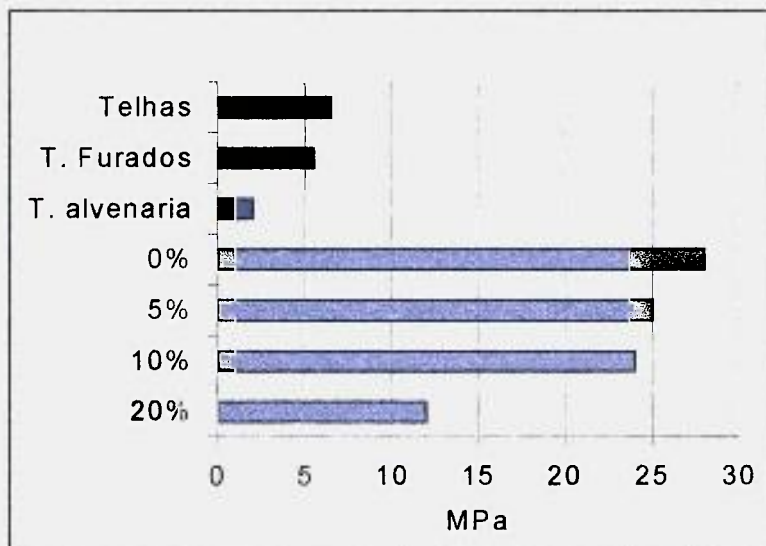


FIGURA 38. Comparativo dos resultados de tensão de resistência à flexão dos corpos de prova queimados a 1050 °C com os valores especificados para telhas, tijolos furados e tijolos de alvenaria.

Com os resultados obtidos pode-se ainda verificar o potencial de uso do resíduo em revestimentos cerâmicos. Na TAB. 11 encontra-se a especificação para a classificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação, conforme as normas NBR 13817 e NBR 13818. Para tal, deve-se usar um código constituído pelo método de fabricação A, B ou C, acrescido do grupo de absorção I, II ou III, utilizando subgrupos a ou b.

TABELA 11. Codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação [41].

Absorção de água (%)	Métodos de fabricação		
	Extrusão (A)	Prensagem (B)	Outros (C)
Abs ≤ 0,5	AI	Bla	CI
0,5 < Abs ≤ 3,0		Blb	
3,0 < Abs ≤ 6,0	Alla	Blla	Clla
6,0 < Abs ≤ 10,0	Allb	Bllb	Cllb
Abs > 10	Alll	Blll	Clll

A tensão de resistência à flexão mínima, estabelecida pela norma NBR 13818, é de 18 MPa para grupos de Ia a IIb, e máxima de 12 MPa para o grupo III.

Segundo as normas para revestimentos cerâmicos, os produtos da queima a 950 °C e a 1050 °C foram classificados de acordo com a codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação, como segue na TAB. 12, tendo em vista que a prensagem foi o método de fabricação empregado para todos os corpos de prova.

TABELA 12. Classificação dos corpos cerâmicos de acordo com a codificação dos grupos de absorção de água em função do método de fabricação B.

Classificação	% PRFV (950 °C)				% PRFV (1050 °C)			
	0	5	10	20	0	5	10	20
Bla								
Blb					X	X		
BIIa								
BIIb	X	X					X	
BIII			X	X				X

Para a série queimada a 950 °C, o “branco” enquadra-se no grupo BIIb, porém os corpos de prova com 5 % de PRFV, apesar de serem classificados como BIIb, segundo a norma NBR 13817 [41], não atende à exigência quanto à tensão de resistência à flexão, desta forma pode ser classificado como BIII, assim como as demais séries com 10 e 20 % de PRFV. Ao queimar na temperatura de 1050 °C o “branco” enquadra-se no grupo BIIb, a série com 5 % de PRFV no BIIa, a com 10 % de PRFV no BIIb e a com 20 % de PRFV no BIII. Todos apresentam valores dentro dos limites de tensão de resistência à flexão estabelecidos na norma.

Para aplicação efetiva em revestimentos cerâmicos devem ser avaliados outros requisitos, tais como abrasividade e resistência química.

Os materiais cerâmicos apresentam uma série de defeitos que podem atuar como elementos concentradores de tensão e que determinam os pontos

onde se inicia a fratura do produto. A resistência mecânica de um material cerâmico depende de sua microestrutura e da distribuição e tamanho dos defeitos presentes. Como esta distribuição é quase sempre aleatória, a resistência avaliada experimentalmente apresenta uma dispersão. Para obter a resistência mecânica experimentalmente não é suficiente apresentar somente o valor médio, é necessário levar em consideração a dispersão dos resultados. Quantitativamente esta dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser obtida por meio da distribuição de Weibull. O módulo de Weibull "m" fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica [43].

A equação linear de Weibull que relaciona a probabilidade de sobrevivência de uma peça, com o esforço a que está submetida é:

$$\ln(\ln(1/1-S)) = \ln V - m \ln \sigma_0 + m \ln TRF \quad (14)$$

$$S = n / N + 1, \quad (15)$$

onde: S – probabilidade de sobrevivência; V – volume; σ_0 – parâmetro de ajuste da equação, TRF – tensão de ruptura, m – módulo de Weibull (constante adimensional), n – número do ensaio de 1 a N e N – número de corpos de prova ensaiados.

Os diagramas de Weibull, mostrados nas FIG. 39 e 40, foram construídos a partir dos valores individuais de TRF de dez corpos de prova, para cada concentração de resíduo.

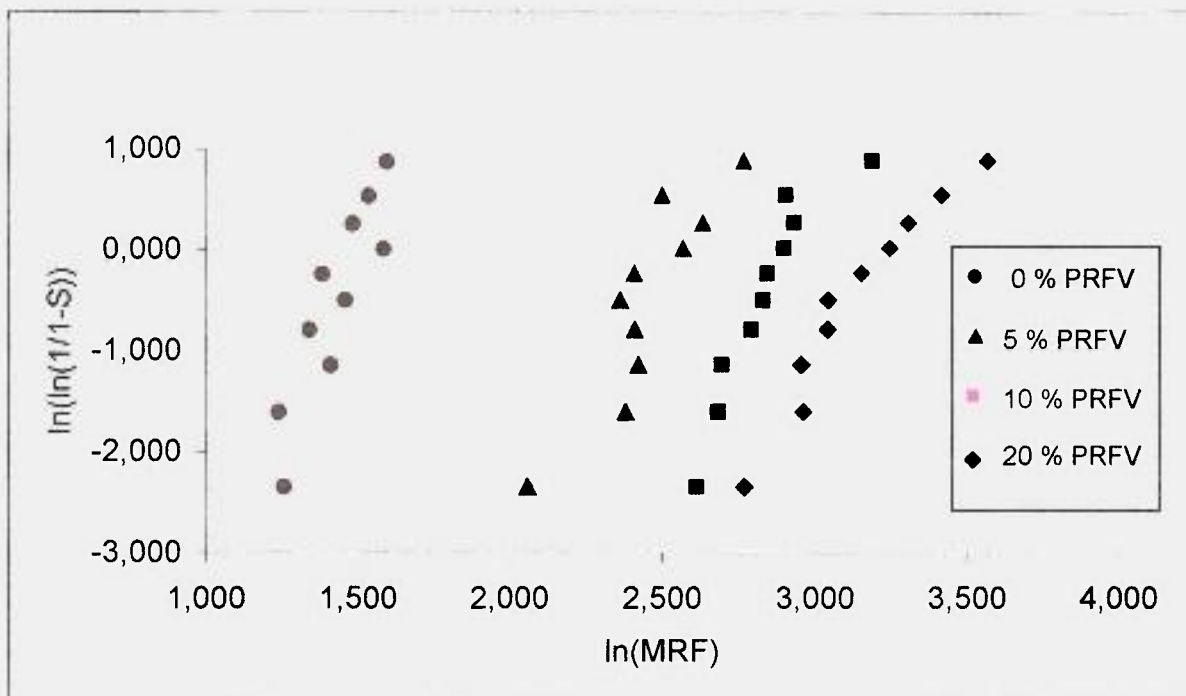


FIGURA 39. Diagrama de Weibull dos corpos de prova queimados a 950 °C.

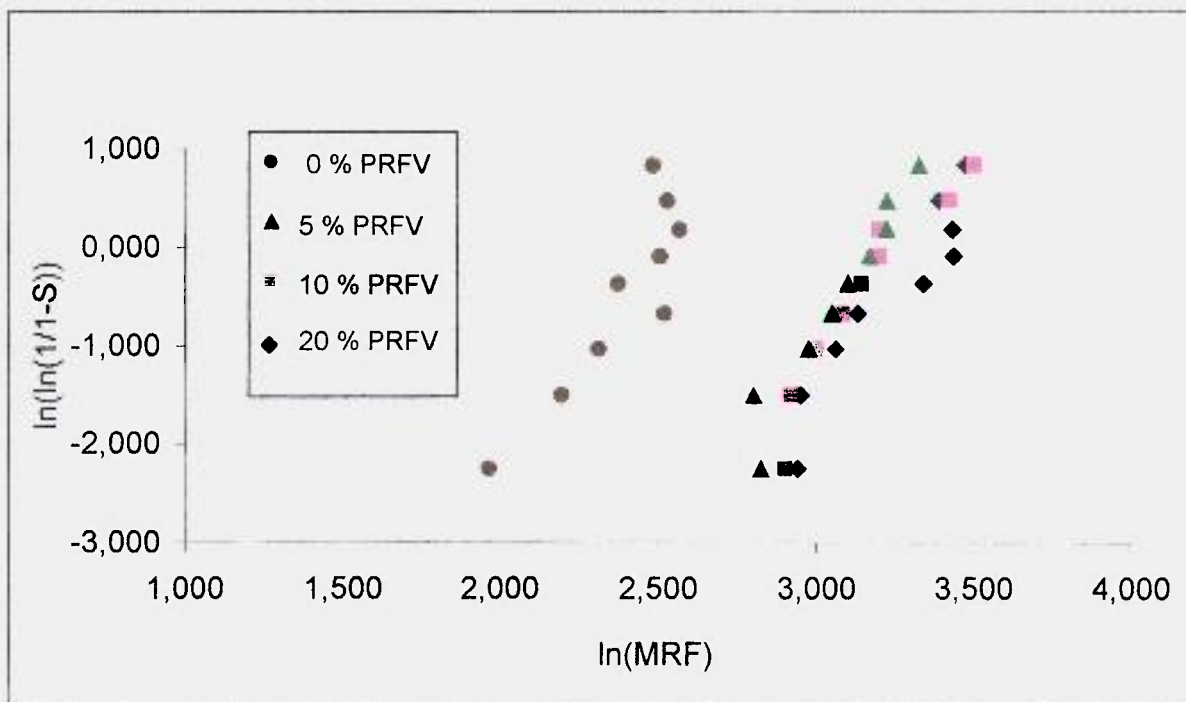


FIGURA 40. Diagrama de Weibull dos corpos de prova queimados a 1050 °C.

De maneira geral todas as composições de PRFV apresentaram boa característica de reprodutibilidade (TAB. 13).

TABELA 13. Valores do módulo de Weibull em função da temperatura de queima e da porcentagem de resíduo.

Amostra		m
Queima a 950 °C	0 % PRFV	4,0
	5 % PRFV	5,7
	10 % PRFV	4,7
	20 % PRFV	7,1
Queima a 1050 °C	0 % PRFV	4,3
	5 % PRFV	4,5
	10 % PRFV	5,2
	20 % PRFV	4,4

Fazendo-se uma correlação entre a tensão de ruptura e a porosidade, verifica-se que há relação entre as duas propriedades dentro de um grupo de corpos de prova queimados a mesma temperatura. Portanto, a resistência mecânica do material reduz, enquanto a porosidade aumenta (FIG. 41). Segundo a teoria de Weibull, considera-se que o maior defeito presente nas amostras (por exemplo, o maior poro) influencia o comportamento mecânico dos produtos e não somente a quantidade de poros.

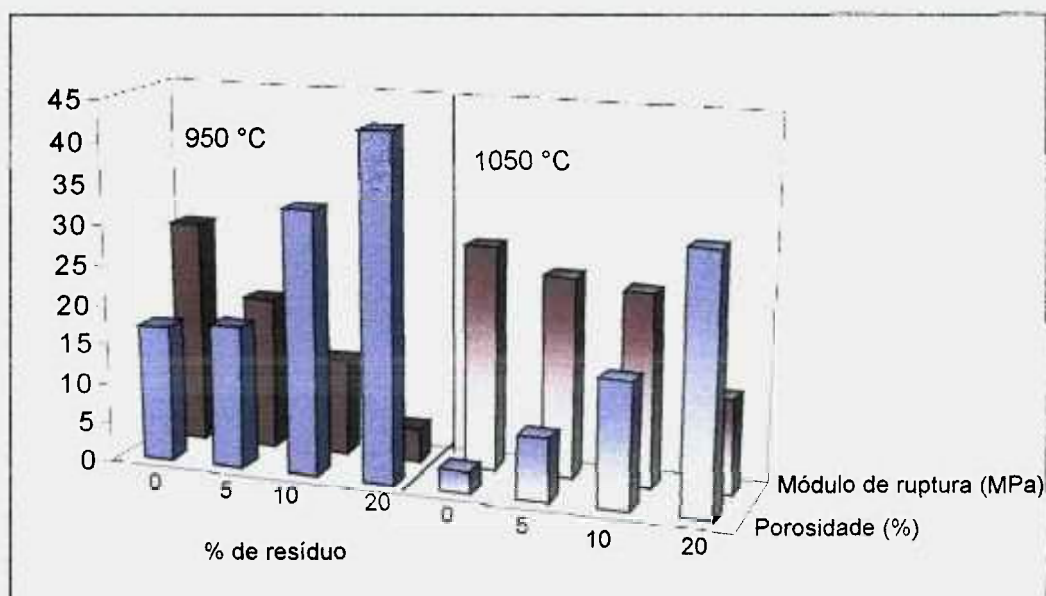


FIGURA 41. Correlação entre porosidade e tensão de ruptura das amostras queimadas a 950 °C e a 1050 °C.

Comprovando a afirmação anterior, as imagens dos corpos de prova, após a queima, foram observadas em MEV, onde também é possível comparar a porosidade ocasionada pela combustão da resina em função do aumento da quantidade de resíduo incorporado e, da temperatura de queima (FIG. 42 a 45).

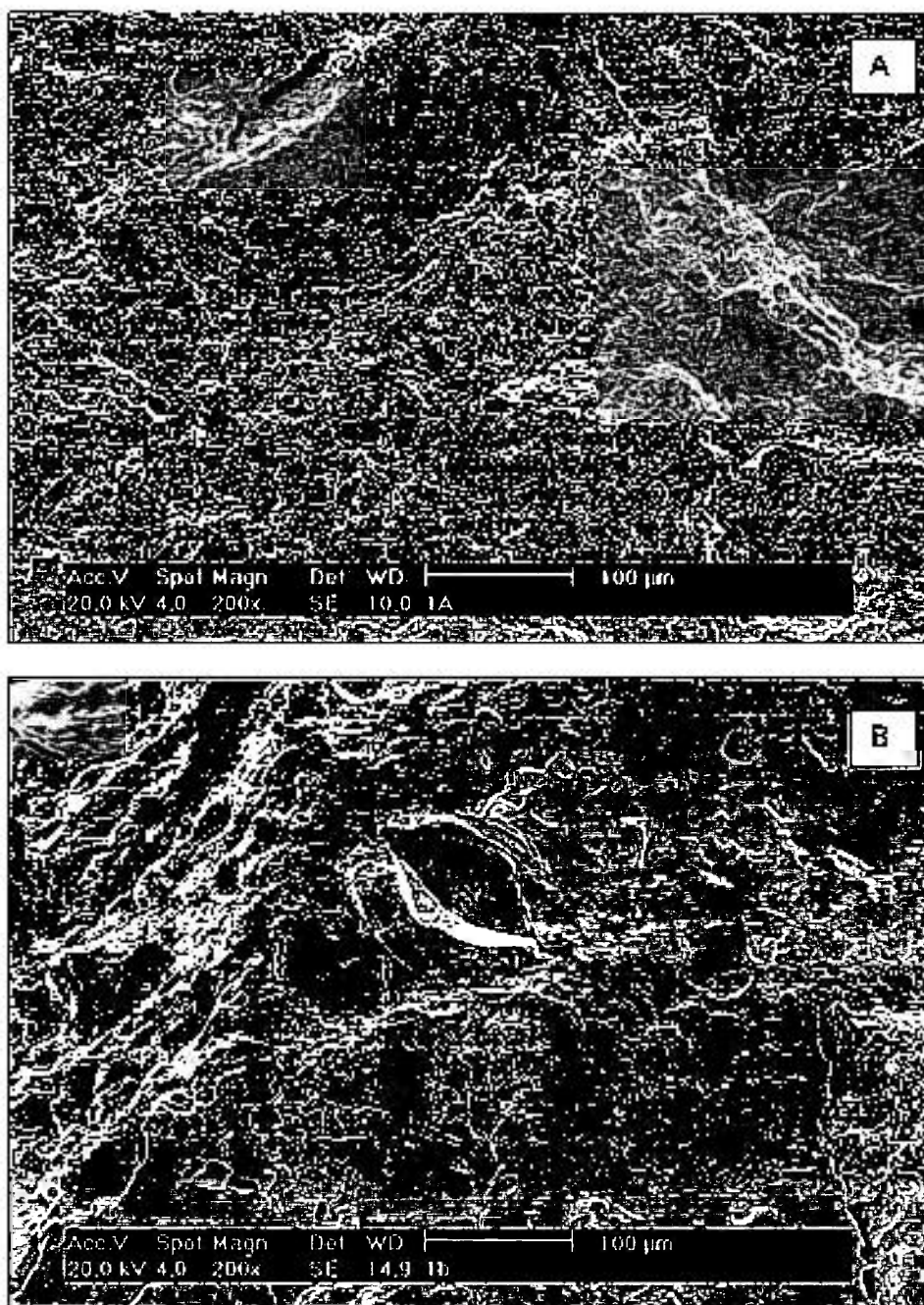


FIGURA 42. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima, isentos de resíduo. A) queimado a 950 °C, B) queimado a 1050 °C. Observa-se a presença de menor quantidade de poros na imagem B comparada com a A, devido à maior densificação do corpo cerâmico.

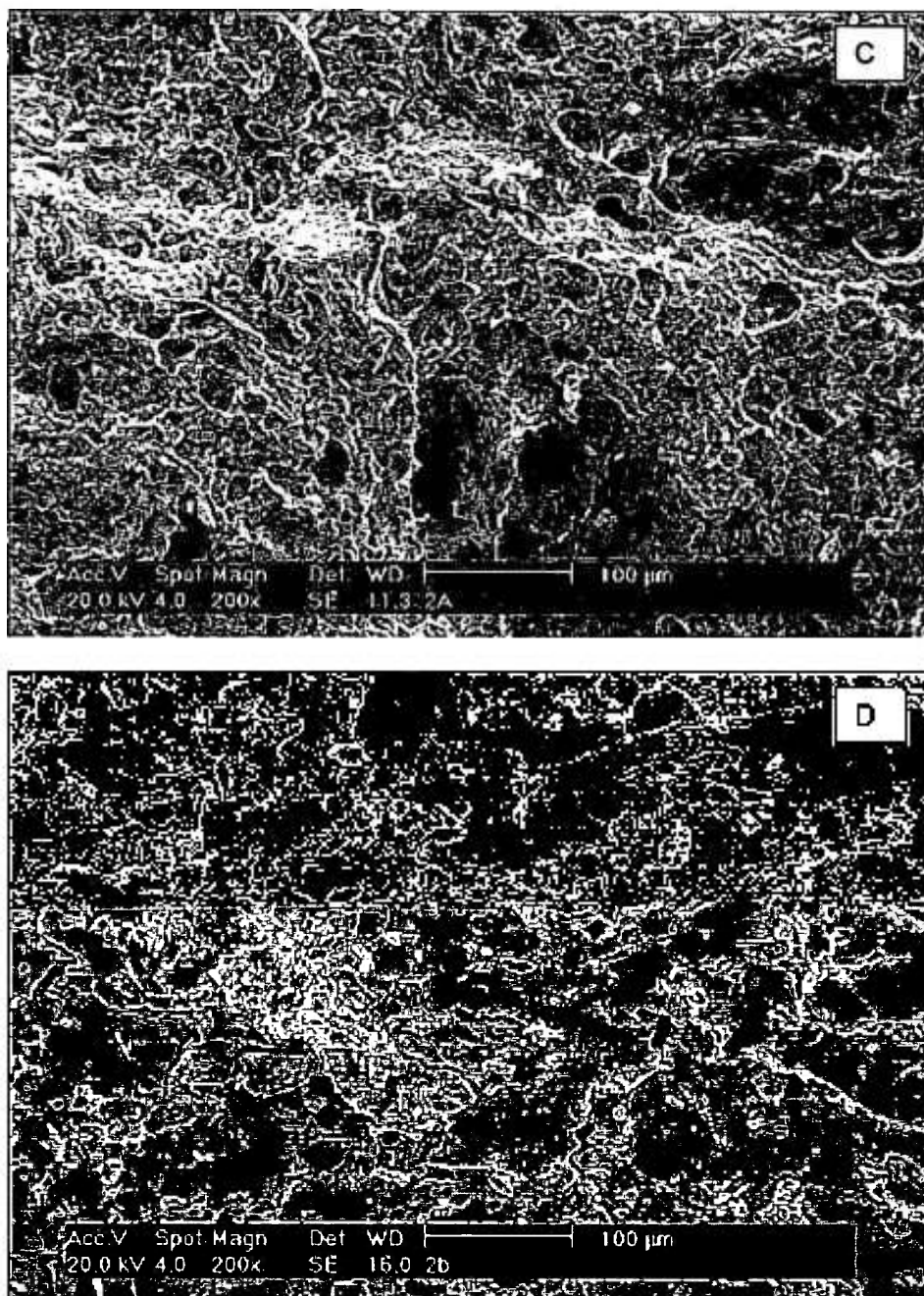


FIGURA 43. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima com 5 % de resíduo incorporado. C) queimado a 950 °C, D) queimado a 1050 °C. A imagem C revela poros maiores e em uma quantidade maior que em D.

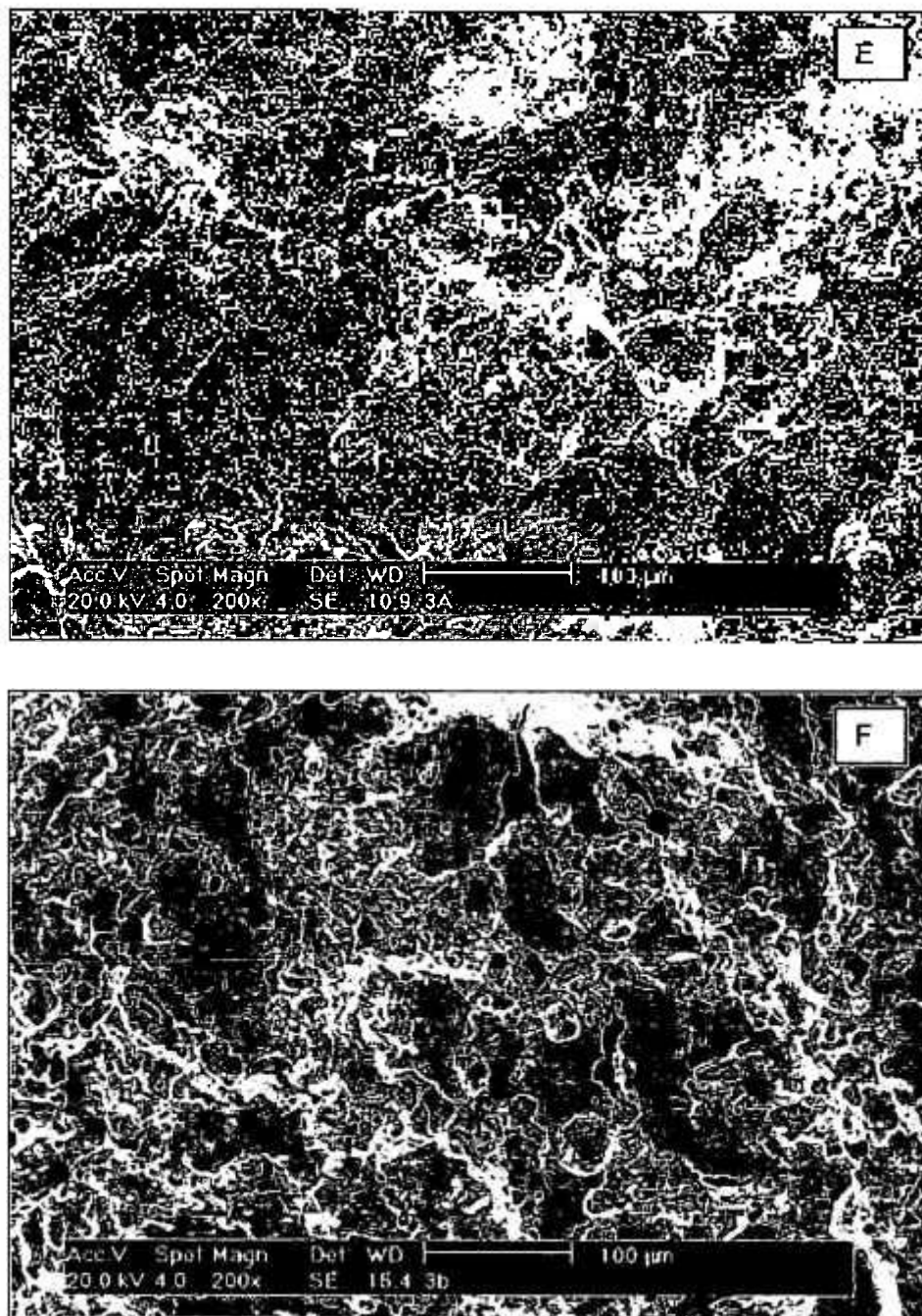


FIGURA 44. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima com 10 % de resíduo incorporado. E) queimado a 950 °C, F) queimado a 1050 °C. Verifica-se a redução da quantidade de poros na imagem F comparada com a E.

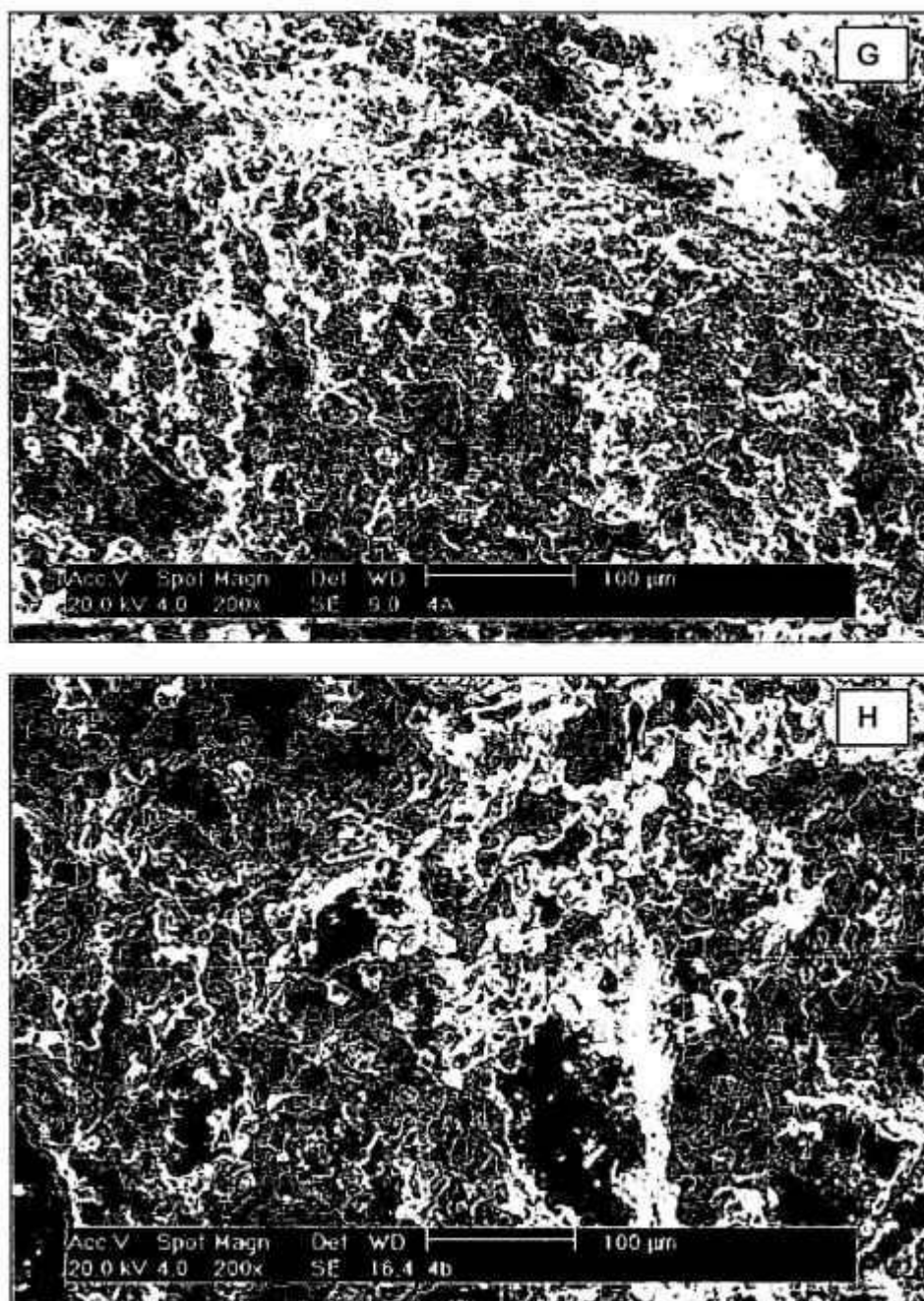


FIGURA 45. Micrografias dos corpos cerâmicos após a queima com 20 % de resíduo incorporado. G) queimado a 950 °C, H) queimado a 1050 °C. Na imagem H, observa-se a presença de poros grandes e um aspecto esponjoso do corpo cerâmico, devido a poros menores. Na G, há a presença de poros grandes, porém a matriz apresenta-se densa.

5.4. Matriz de cimento

Na TAB. 14 são apresentados os resultados das análises das propriedades físicas e mecânicas realizadas nos corpos de prova. Os valores

apresentados são referentes à média aritmética de determinações em cinco corpos de prova por concentração de resíduo.

TABELA 14. Características físicas e mecânicas de corpos de prova de argamassa de cimento.

Resíduo PRFV (%)	Resistência à compressão (MPa)	Absorção de água (%)
0	41 ± 3	20,0 ± 4,0
5	28 ± 2	19,7 ± 0,5
10	22 ± 1	33,0 ± 5,0

Observou-se queda da resistência à compressão nos corpos de prova contendo pó de PRFV, chegando a 46 % comparado com o "branco". A queda ocorre possivelmente devido às ligações fracas existentes entre as partículas do resíduo e as do cimento, havendo menor resistência para o rompimento destas quando submetido ao esforço de compressão.

Verifica-se que há um aumento significativo da absorção de água em corpos de prova com teor de 10 % de PRFV, supõe-se que esse fato se deve ao maior número de partículas de forma irregular, que não se acomodaram de modo a preencher grande parte dos vazios, ou ainda dificultou a saída de bolhas.

Apesar dos resultados obtidos, no ensaio de compressão dos corpos de prova com resíduo incorporado, estarem abaixo do valor mínimo de 32 MPa especificado para o cimento Portland II-E-32, esta é uma alternativa que apresenta potencial de uso para fabricação de peças sem exigências estruturais. Acredita-se que é possível obter melhores resultados com a incorporação do resíduo em menor porcentagem.

5.5. Matriz de resina de poliéster

O resultado do ensaio de resistência à tração de corpos de prova em resina de poliéster, sem carga, foi em média de $4,0 \pm 0,5$ MPa. O resultado obtido encontra-se dentro do valor fornecido, pelos fabricantes de resina de poliéster insaturado, para ensaios de resistência à tração.

Os corpos de prova obtidos apresentavam em sua maioria grande quantidade de bolhas, como pode ser observado na FIG. 46.

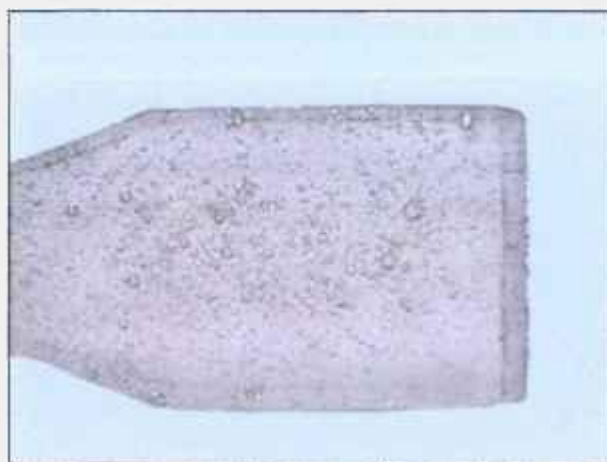


FIGURA 47. Detalhe das bolhas aprisionadas no interior do corpo de prova.

Foram feitas tentativas quanto à incorporação de pó de PRFV na matriz de poliéster insaturado, porém devido à elevada reatividade do material particulado o tempo de cura da resina foi muito reduzido fazendo com que houvesse menos tempo para a saída de bolhas, o que ocasionou o aprisionamento de grande quantidade delas nos corpos de prova, não apresentando resultado significativo na realização do ensaio de tração.

6. CONCLUSÕES

A disposição do resíduo de poliéster reforçado com fibras de vidro em cerâmica vermelha, a qual também é chamada de cerâmica estrutural, não apresenta registro anterior a este trabalho, frente ao levantamento do estado da arte realizado, constituindo-se uma nova alternativa para estudo. O resíduo em questão apresenta como desvantagem a infusibilidade da resina, bem como o longo tempo para a degradação da mesma.

A incorporação do material particulado, obtido a partir da moagem do resíduo de telhas de PRFV, em massa de cerâmica vermelha, do ponto de vista de processamento, é viável, pois se obteve uma mistura homogênea e de fácil moldagem. Tendo em vista que os resultados físicos e mecânicos atingidos estão compreendidos dentro dos limites especificados para tijolos de alvenaria e furados, telhas e revestimentos cerâmicos e, que apresentam boa reprodutibilidade, conclui-se que este resíduo apresenta potencial de aplicação nos diversos nichos da indústria de cerâmica vermelha.

Um ponto vantajoso do uso do pó de PRFV em cerâmica estrutural é a diminuição da massa específica aparente, sem haver prejuízo das propriedades físicas e mecânicas especificadas. No entanto, para aplicação efetiva do resíduo em revestimentos cerâmicos devem ser avaliados outros requisitos, tais como abrasividade e resistência química, além de se avaliar a capacidade de adaptação do processo quanto à emissão de gases.

Estima-se que o custo para a moagem do resíduo é equivalente ao de transporte para o descarte em aterros sanitários, considerando-se a mesma quantidade deste em massa. Após maior domínio sobre a técnica sugere-se como alternativa prática a formação de centros de moagem, tendo como tutores as empresas da região circunvizinha. Os quais destinariam o produto da moagem para olarias da região.

Na argamassa de cimento Portland verifica-se que a adição do resíduo causa redução na resistência à compressão, sendo recomendável que não seja utilizado em aplicações estruturais, onde haja solicitações de esforços constantes.

Ao encasular o resíduo em peças de concreto para as inúmeras aplicações este deve apresentar-se em proporções menores que 5 % em massa, visto que para este valor, comprovadamente, há uma redução significativa da resistência à compressão não obedecendo ao valor mínimo exigido pela norma. Acredita-se que com valores em torno de 1 a 2 % em massa de resíduo em argamassa de cimento o resultado da resistência à compressão alcance o valor mínimo exigido pela norma. A determinação do teor de resíduo incorporado foi empírica tanto para a matriz de argila como para a de cimento, e passa a ser referência para trabalhos futuros nesta área.

Quanto a incorporação do pó de PRFV em resina de poliéster insaturado tem-se conhecimento de seu uso na indústria do compósito polimérico, com sucesso em processos de moldes fechados, porém sem êxito nos de molde aberto. Neste trabalho buscou-se verificar se a interação entre o resíduo e a resina virgem propiciaria uma maior resistência mecânica comparada com o uso de cargas naturais, no entanto a impossibilidade de se eliminar as bolhas aprisionadas no interior dos corpos de prova por completo, impediu a investigação deste item. Não se descarta a possível falta de domínio sobre a técnica de tratamento do resíduo ou mesmo sobre o processo de conformação dos corpos de prova.

Na busca da melhor integração entre Homem e Meio Ambiente o uso de tecnologias limpas e processos alternativos, como a reciclagem, fazem com que esta aliança se restabeleça com benefício para ambas as partes.

O objetivo do trabalho foi atingido, verificando-se a possível introdução do resíduo de poliéster reforçado com fibras de vidro no mercado de cerâmica estrutural e construção civil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRIPPS, D. Guide to composites. Apud: Net Composites Knowledge in Composites. Disponível em: <<http://www.netcomposites.com/education.asp>>. Acesso em: 10 Jul. 2002.
- [2] UNSER, J. F. Advanced composites recycling. *Sampe Journal*, v. 32, n. 5, p. 52-57, 1996.
- [3] CARVALHO FILHO, A. Disposição de resíduos sólidos na indústria de compósitos. In: III Seminário de Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil, Práticas Recomendadas – IBRACON, São Paulo, 6 de Jun. 2000. p. 43-50.
- [4] CANN, J. M. Recycling of thermosets. *Food Packing Bulletin*, v. 3, n. 8, 1994.
- [5] PICKERING, S.; HORNSBY, P. Polymer composites: recycling and energy recovery. *Materials World*, p. 426-427, Sep 1995.
- [6] SCOTT, G. 'Green' polymers. *Polymer Degradation and Stability*, n. 68, p. 1-7, 2000.
- [7] MAPLESTON, P. Chemical recycling to move waste mountains... someday, *Modern Plastics International*, p. 32-34, Aug 1993.
- [8] SCHIEMANN, L. Material and chemical recycling in RIM-PUR processing. *REC'93 International Recycling Congress*, v. 3, 1993. p. 296-304.
- [9] WOLPERT, V. M. Reciclado químico de plásticos. *Packing Argentino*, v. 3, n. 12, p. 62-64, 1994.
- [10] WESTON, P. Pesquisa enfoca o uso de plástico reciclado como combustível. *Plásticos em Revista*. p. 25, Fev 2000.
- [11] CONFEDERATION OF EUROPEAN PAPER INDUSTRIES. Declaração Européia sobre a Recuperação de Papel, 2000.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Definição e classificação de resíduos sólidos industriais*. Rio de Janeiro: ABNT 1987. (NBR 10.004).

- [13] SOARES, M. K. Resíduos industriais perigosos no Brasil. Disponível em: <<http://www.ipqa.org.ar/eventos/presentaciones/2TPAmbien-17-10-01/Ing%20Soarez%20brasil1.pdf>>. Acesso em: 07 Out. 2002.
- [14] REINFORCED PLASTICS. Facing up to the recycling challenge, n. 6, June 2001.
- [15] ZATTERA, A. J.; COMERLATO, E.; BIANCHI, F.; BORTOLI, V.; ZENI, M. Reciclagem de materiais poliméricos, **Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros**, 1993. p. 718-722.
- [16] KENNERLEY, J. R.; KELLY, R. M.; FENWICK, N. J.; PICKERING, S. J.; RUDD, C. D. The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process. **Composites**, Part A, v. 29 A, 1998. p. 839-45.
- [17] PICKERING, S. J.; KELLY, R. M.; KENNERLEY, J. R.; RUDD, C. D.; FENWICK, N. J. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. **Composites Science and Technology**, n. 60, 2000. p. 509-523.
- [18] KAMINSKY, W. Chemical recycling of mixed plastics by pyrolysis. **Advances in Polymer Technology**, v. 14, n. 4, 1995. p. 337-44.
- [19] KITTLE, P. A. Flammability of plastics and polymers used as alternate daily covers. Disponível em: <<http://www.aquafoam.com/papers/flammability.html>>. Acesso em: 07 Out. 2002.
- [20] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2002.
- [21] SANTOS SOUZA, P. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher. v. 1, 1975.
- [22] ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. v. 1.
- [23] COSIN, S.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Caracterização e propriedades de taguás da região de Jarinú, Jundiá, SP. Parte I – Propriedades cerâmicas e análise térmica diferencial. **Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 1993. p. 207-215.
- [24] GIRALDELLI, M. A. Alguns aspectos sobre a utilização de cimento Portland como matriz para imobilização de rejeitos radioativos. 1990. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- [25] SMITH, F. W. *Princípios de ciência e engenharia de materiais*. 3 ed. Portugal: McGraw Hill, 1996.
- [26] PLASTIC recycling. Apud: Division of Mechanical & Manufacturing Engineering at the Nottingham Trent University. Disponível em: <<http://www.domme.ntu.ac.uk/people/alotfi/personal/recycle/plastic.html>>. Acesso em: 12 Set. 2002.
- [27] POLIÉSTER insaturado. Apud: Silaex. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br>>. Acesso em: 11 Set. 2002.
- [28] PINTO, K. N. C.; MIRANDA, L. F. Processos de fabricação de plástico reforçado: poliéster reforçado com fibras de vidro. 1999. Monografia – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo.
- [29] KRICHELDOLF, H. R. *Handbook of polymer synthesis*. New York: Marcel Dekker, 1992. p.
- [30] ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1988. vol. 12. p.
- [31] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Anuário da Indústria Química Brasileira. 1996-1999.
- [32] MILEWSKI, J. V.; KATZ, H. S. Handbook of reinforcements for plastics. In: DOCKUM JR., J. F. (Ed.). *Fiberglass*. New York: Van Nostrand, 1987. p. 234-235.
- [33] PRODUTOS. Apud: Votorantim Cimentos. Disponível em: <http://www.votorantim-cimentos.com/produtos/cimento/p_cim_votoran.html>. Acesso em: 19 Set. 2002.
- [34] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland composto*. Rio de Janeiro: ABNT 1991. (NBR 11578).
- [35] PRODUTOS. Apud: Elekeiroz. Disponível em: <<http://www.elekeiroz.com.br>>. Acesso em: 19 Set 2001
- [36] AMERICAN SOCIETY FOR THECNICAL AND METHOD. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric)*. ASTM 1987. (D638 M).
- [37] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica*. Rio de Janeiro: ABNT 1987. (NBR 9778).

- [38] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Cimento Portland – determinação da resistência à compressão***. Rio de Janeiro: ABNT 1997. (NBR 7215).
- [39] Setor da Qualidade. Considerações sobre disposição de rejeitos. Ficha de dados de segurança de produto. Apud: Saint-Gobain-Vetrotex América do Sul. Disponível em: <<http://www.saint-gobain-vetrotex.com.br/portugues/Msds.pdf>>. Acesso em: 27 Set. 2002.
- [40] SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. L. Desenvolvimento de argilas brasileiras para diversos usos tecnológicos. ***Cerâmica***, v. 12, n. 46, 1966. p. 55.
- [41] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Placas cerâmicas para revestimento – classificação***. Rio de Janeiro: ABNT 1997. (NBR 13817).
- [42] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios***. Rio de Janeiro: ABNT 1997. (NBR 13818)
- [43] MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A., ANDRADE, A. M., CARVALHO, J. C., GOUVÊA, D. Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull de produtos tipo grês porcelanato e granito. ***Cerâmica***, v. 7, n. 1, 2002. p. 24.