

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUCAS BARANOWSKI PINTO

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARGA E TEMPO DE CURA NA TENSÃO  
DE FLEXÃO DO MÁRMORE SINTÉTICO

BELO HORIZONTE

2016

LUCAS BARANOWSKI PINTO

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARGA E TEMPO DE CURA NA TENSÃO  
DE FLEXÃO DO MÁRMORE SINTÉTICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Claudinei Resende Calado

Coorientador: Sidney Nicodemos da Silva

BELO HORIZONTE

2016

LUCAS BARANOWSKI PINTO

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARGA E TEMPO DE CURA NA TENSÃO  
DE FLEXÃO DO MÁRMORE SINTÉTICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no  
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais  
no Centro Federal de Educação Tecnológica de  
Minas Gerais como requisito parcial para  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia de  
Materiais.

Aprovado em \_\_/\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Claudinei Resende Calado - orientador

---

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva – coorientador

---

Prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa

---

Prof. Dr. Wellington Lopes

## AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva e Prof. Dr. Claudinei Resende Calado.

Aos professores Prof. Dr. Wellington Lopes e Prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa pelo apoio.

Aos funcionários do DEMAT pela ajuda e compreensão.

Ao engenheiro da prefeitura Sr. Wanderson Marinho pela oportunidade e apoio.

## RESUMO

Baseado em um levantamento feito através de pesquisa e de visitas técnicas em empresas produtoras de mármore sintético foi possível averiguar que o material é um compósito agregado versátil comum na construção civil. O mármore sintético é composto basicamente por uma carga mineral dispersa em matriz polimérica termofixa. O aumento do teor de carga mineral em massa proporciona redução de custo, pois a matriz termofixa tem valor agregado maior que a carga mineral. O trabalho procurou fazer um estudo comparativo entre misturas moldadas em laboratório e o mármore sintético comercial em que ocorreu uma verificação da influência do teor de carga em massa e tempo de cura no desempenho do material no ensaio de flexão três pontos. A caracterização do mármore sintético comercial e misturas feitas em laboratório foi realizada através de técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios X (DRX), impacto e flexão três pontos. Conforme medido o teor de carga do mármore sintético comercial é cerca de 74%, com a mesma metodologia as misturas feitas em laboratório apresentaram 61,4%, 73,2% e 75,9% de carga. Os resultados da DRX comprovam que o tipo de carga utilizada é a mesma. O ensaio de flexão três pontos indica uma tendência da tensão máxima de flexão diminuir conforme o teor de carga aumenta, além de apresentar amostras com maior teor de carga contendo uma diferença menor de desempenho na flexão entre corpos de prova com tempos de cura diferentes. As misturas feitas em laboratório tiveram uma tensão máxima de flexão maior do que o mármore sintético comercial mesmo tendo cerca de 3% de carga a mais.

**Palavras-chave:** Compósito agregado. Mármore sintético. Tensão máxima de flexão.

## ABSTRACT

Based on data collected through research and technical visits in synthetic marble industries, it was possible to find that the material is a common and versatile aggregate composite in construction. The synthetic marble is basically composed by mineral fillers dispersed in thermosetting polymer matrix. The increase of filler content provides cost reduction, because the thermosetting matrix has value greater than the fillers. The work sought to make a comparative study between molded mixtures in laboratory and commercial synthetic marble in which there was an evaluation of the influence of the filler content wt.% and curing time in the material performance in three-point flexural test. The characterization of the commercial synthetic marble and mixtures made in laboratory was made using techniques such as differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), impact, and flexural three points test. The commercial synthetic marble filler content was measured and it is about 74%, with the same methodology mixtures made in the laboratory showed 61.4%, 73.2% and 75.9% filler content. The results from XRD shows that the type of filler used is the same. The three-point flexural test indicates a tendency of the maximum flexural stress decrease as the filler content increase. Samples with higher filler content show a lower difference in the performance between the flexural test samples with different cure times. The mixtures made in the laboratory showed a maximum flexural stress greater than the commercial synthetic marble even containing about 3% more filler content.

**Keywords:** Aggregate composite. Synthetic marble. Maximum flexural stress.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>10</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>11</b>
<b>3.1. Compósitos</b>	<b>11</b>
<b>3.2. Resinas</b>	<b>11</b>
<b>3.3. Cargas Minerais</b>	<b>17</b>
<b>3.4. Processamento</b>	<b>18</b>
<b>4. Materiais e Métodos</b>	<b>21</b>
<b>4.1. Materiais</b>	<b>21</b>
<i>4.1.1. Mármore comercial</i>	<b>21</b>
<i>4.1.2. Resina</i>	<b>23</b>
<i>4.1.3. Carga</i>	<b>23</b>
<i>4.1.4. Silicone</i>	<b>24</b>
<b>4.2. Métodos</b>	<b>25</b>
<i>4.2.1. Determinação do teor de carga do mármore sintético comercial</i>	<b>25</b>
<i>4.2.2. Preparação dos corpos de prova</i>	<b>25</b>
<i>4.2.3. Caracterização dos corpos de prova</i>	<b>27</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>39</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>40</b>
<b>8. REFERÊNCIAS</b>	<b>41</b>

**9. ANEXO A – Fichas de informações de segurança de produtos  
químicos**

**44**



## 1. INTRODUÇÃO

No início da segunda guerra mundial os compósitos de matriz polimérica (plásticos reforçados) começaram a ser utilizados em substituição a outros materiais menos resistentes à corrosão marinha. Desde então, os plásticos reforçados ganharam o mundo e, hoje em dia, apresentam larga utilização em diversos setores da indústria (ABMACO, 2010).

Com a crise do petróleo nas décadas de 60 e 70, os materiais poliméricos atingiram preços exorbitantes e para reduzir o custo de fabricação, a indústria adotou um procedimento antigo como meio de viabilização econômica: uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em materiais poliméricos com fins não reforçantes, cargas de enchimento. A ideia de que estas cargas servissem somente como enchimento se tornou ultrapassada, pois algumas cargas em proporções adequadas podem conferir propriedades químicas, mecânicas e térmicas às matrizes (RABELLO, 2000).

Na construção civil é possível destacar o mármore sintético como sendo um compósito comercial. Pias, tanques, lavatórios, cantoneiras e diversos outros itens podem ser feitos por uma moldagem relativamente simples de uma massa sintética reforçada, ou não, com fibra de vidro (RABAHI, 2010). A figura 1 apresenta alguns produtos que podem ser encontrados no mercado que utilizam este tipo de material, pias e tanques fabricados com mármore sintético. É importante destacar o brilho superficial, as cores imitando as pedras ornamentais naturais e o design moderno.

**Figura 1 – Produtos fabricados com o mármore sintético.**



Fonte: Decoralita.

## 2. OBJETIVOS

A influência da proporção entre a carga mineral e a resina é fundamental para a qualidade da peça. Para proporcionar uma visão mais ampla do que seria a qualidade de uma peça, é importante exaltar a definição de qualidade dada por Campos (2004, p.2) “[..] um produto ou serviço de qualidade é aquele que atende perfeitamente, de forma confiável, de forma acessível, de forma segura e no tempo certo às necessidades do cliente”.

Associando a definição de qualidade ao tema desta monografia é possível relacionar um teor de carga maior com redução de custos. Um teor de carga ideal sem perda de propriedades mecânicas reduz os custos, pois a carga mineral tem menor valor agregado do que a resina na fabricação da massa polimérica (RABAHI, 2010).

Conforme levantamento feito através de pesquisa e de visitas técnicas em empresas produtoras de mármore sintético foi possível detectar uma necessidade de aumentar a produção científica na busca de melhoria para os produtos e meios de padroniza-los e avalia-los. Neste trabalho de conclusão de curso a meta foi avaliar as propriedades do mármore sintético através de variações em sua composição.

A principal propriedade avaliada neste trabalho foi a tensão máxima de flexão. A análise da influência do teor de carga nas propriedades do mármore sintético inclui os efeitos da proporção carga-resina na cura do mármore, nas propriedades mecânicas e químicas do produto final e na processabilidade.

Com tal finalidade foi feito um estudo comparativo entre o mármore sintético comercial e formulações feitas em laboratório procurando verificar a influência do teor de carga e tempo de cura nas propriedades mecânicas do mármore sintético, dando destaque maior à tensão máxima de flexão.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Compósitos**

Compósito é um material composto de fases, geralmente uma dispersa e outra contínua, que apresentam uma combinação de propriedades de seus componentes. Ou seja, uma busca pela sinergia de dois ou mais materiais para elevar o desempenho de propriedades como: rigidez, resistência mecânica, peso, desempenho a altas temperaturas, resistência à corrosão, dureza e condutividade (ASKELAND, 2012).

O concreto é um ótimo exemplo de compósito agregado, na qual partículas reforçam uma matriz. O concreto é basicamente formado por brita (agregado grosso) e areia (agregado fino) dispersas em uma matriz de aluminossilicato de cálcio (cimento). De modo análogo a carga mineral do mármore sintético fica dispersa em uma matriz polimérica termofixa (SHACKELFORD, 2008).

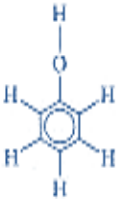

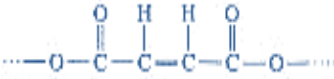
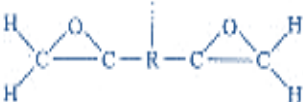
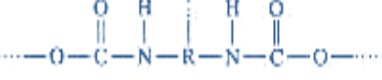
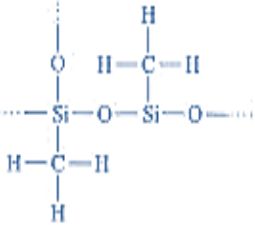
No estudo aprofundado de compósitos como o mármore sintético é possível destacar três campos de estudo, entre eles as resinas, as cargas minerais e o processamento. Nesta revisão bibliográfica esses três campos serão tratados separadamente.

#### **3.2. Resinas**

Os polímeros termofixos têm cadeias altamente reticuladas que formam uma estrutura em rede tridimensional. A produção de termofixos se inicia como a dos termoplásticos em que as insaturações existentes no polímero ou grupamentos químicos apropriados e as substâncias reticuladoras promovem as reticulações químicas (ligações cruzadas) no material. O processo de reticulação restringe o movimento das cadeias poliméricas (ASKELAND, 2012). As resinas, mais comuns na fabricação de compósitos poliméricos são: poliéster, bisfenólicas e epóxi. (GOSS, 2010).

A figura 2 indica as principais classes de resinas e suas aplicações no mercado. É possível observar que as resinas de poliésteres e epóxis são aplicadas tipicamente como matriz de compósitos

**Figura 2 – Principais usos e os grupos funcionais de termofixos.**

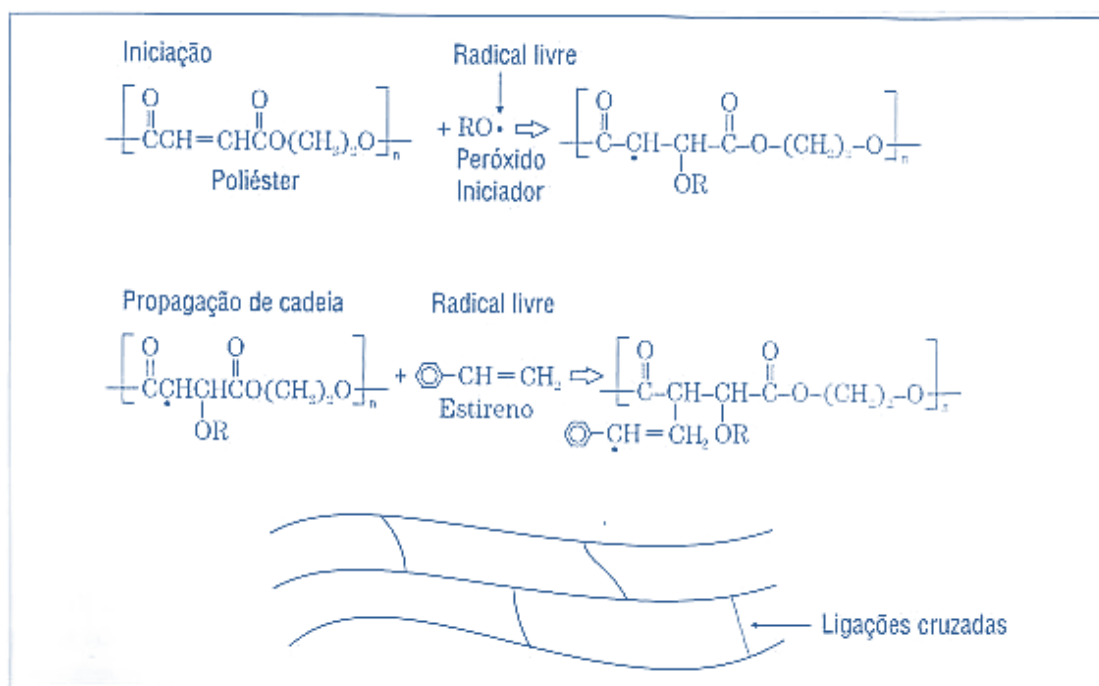
Polímero	Grupos Funcionais	Aplicações Típicas
Fenólicos		Adesivos, revestimentos, laminados
Aminas		Adesivos, utensílios de cozinha, componentes elétricos
Poliésteres		Componentes elétricos, laminados decorativos, matriz de compósitos com fibra de vidro
Epóxis		Adesivos, componentes elétricos, matriz para compósitos
Uretanos		Fibras, revestimentos, espumas, isolantes
Silicona		Adesivos, juntas, vedações

Fonte: ASKELAND, 2012.

“As resinas poliéster são uma família de polímeros formados da reação de ácidos orgânicos dicarboxílicos e glicóis, que, quando reagidos, dão origem a moléculas de cadeias longas e lineares.” (LEVY NETO E PARDINI, 2006, p.13). As cadeias de poliéster podem sofrer processo de reticulação química e existem dois tipos de poliésteres reticulados: saturado e insaturado. O poliéster saturado é proveniente da própria síntese em reator, o nível de reticulação só depende dos reagentes utilizados, as cadeias polifuncionais se entrelaçam devido a reação de poliesterificação no próprio reator obtendo-se um composto reticulado sem necessidade de um processo de reticulação posterior. O poliéster insaturado é a resina mais comum empregado na fabricação de produtos com fibra de vidro. O poliéster insaturado é sintetizado com uma massa molar baixa (oligômeros) e então dissolvido em monômeros

como, por exemplo, o estireno. A reticulação é feita empregando um iniciador, comumente denominado de catalisador, que promove a formação de radicais livres. As cadeias de menor massa molecular são todas entrelaçadas por ligações covalentes formadas pela polimerização do estireno entre as moléculas de poliéster (STEVENS, 1999). A Figura 3 ilustra o processo de reticulação polimérica promovido pela adição de um iniciador peróxido que é o catalisador do processo de polimerização, este catalisador gera radicais livres que desencadeiam a reação de reticulação.

**Figura 3 – Mecanismo de formação de radicais no processo de reticulação de um poliéster.**



Fonte: LEVY NETO E PARDINI, 2006

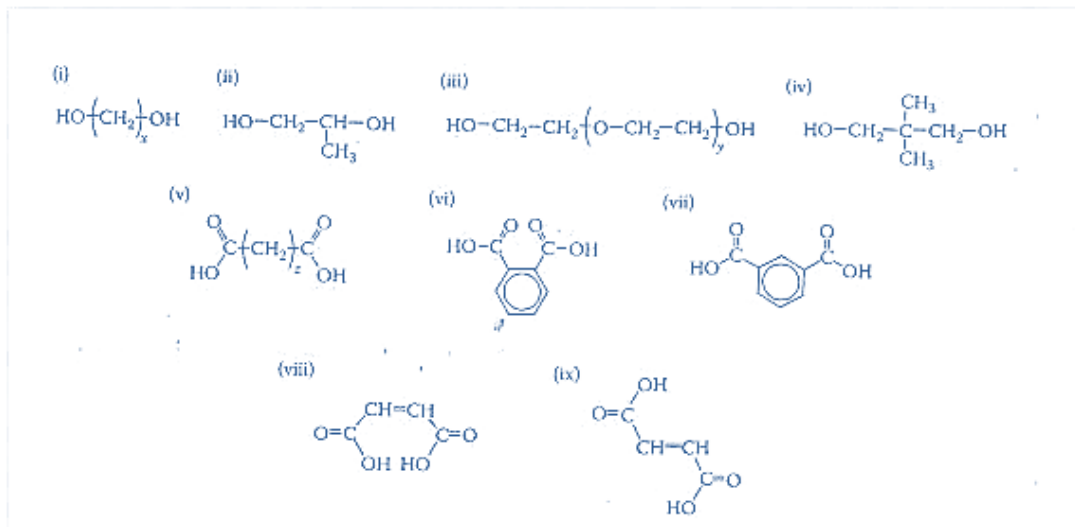
O número de insaturações na cadeia de poliéster final é controlado pelo número de ligações duplas existentes. Quanto menor o número de ligações duplas remanescentes mais reticulado estará o poliéster (YOUNG E LOVELL, 2011).

Como há um grande número de ácidos e glicóis disponíveis, há possibilidade de se obter um grande número de variações de resinas. Entretanto, fatores, como custo de matéria-prima e facilidade de processamento, reduzem esse número. Por outro lado, se fossem empregados apenas biácidos insaturados na fabricação de resinas poliéster, o espaçamento entre as duplas ligações seria curto, resultando em um material frágil e quebradiço. Sendo assim, é necessário que a formulação básica do poliéster tenha em sua composição biácidos saturados que atuam como extensores de cadeia. Quanto maior a quantidade e quanto maior a proporção de ácido saturado, mais tenaz será a

resina poliéster após polymerizada, e menor o encolhimento na cura será observado (LEVY NETO E PARDINI, 2006, p.16).

A figura 4 abaixo apresenta alguns dos monômeros utilizados na síntese de poliésteres insaturados. Entre eles estão glicóis e diácidos citados na literatura, porém é possível destacar o (vi) ácido ftálico (e seu derivado anidrido ftálico), (vii) ácido isoftálico, (viii) ácido maléico (e seu derivado anidrido maléico) e o (ix) ácido fumárico.

**Figura 4 – Principais monômeros utilizados na síntese de poliésteres insaturados.**

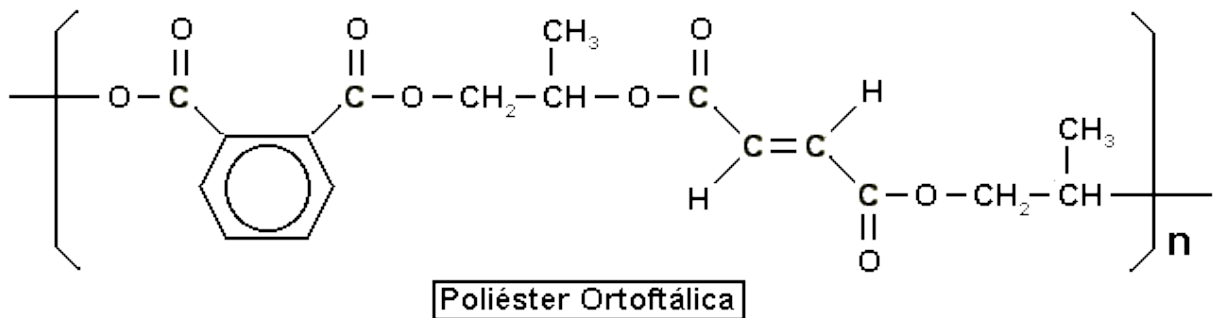


Fonte: YOUNG E LOVELL, 2011.

A resina poliéster mais comum e de uso generalizado é a poliéster insaturada ortoftálica. [...] As propriedades mecânicas da resina poliéster insaturada ortoftálica são inferiores as demais devido à dificuldade de se obter polímeros de alto peso molecular e por este motivo apresenta custo menor. Entretanto, podem ou não utilizar reforços, como a fibra de vidro e se reforçadas podem funcionar como plástico de engenharia, com boa resistência mecânica a ponto de substituir aço, ferro e concreto (SOUZA, 2011, p.8).

A figura 5 exibe a estrutura de uma resina poliéster insaturada ortoftálica, cada insaturação é um ponto de reticulação química por acoplamento com o monômero (estireno).

**Figura 5 – Resina poliéster ortoftálica composta por ácido insaturado, um ácido saturado e um bi álcool.**



Fonte: SOUZA, 2011.

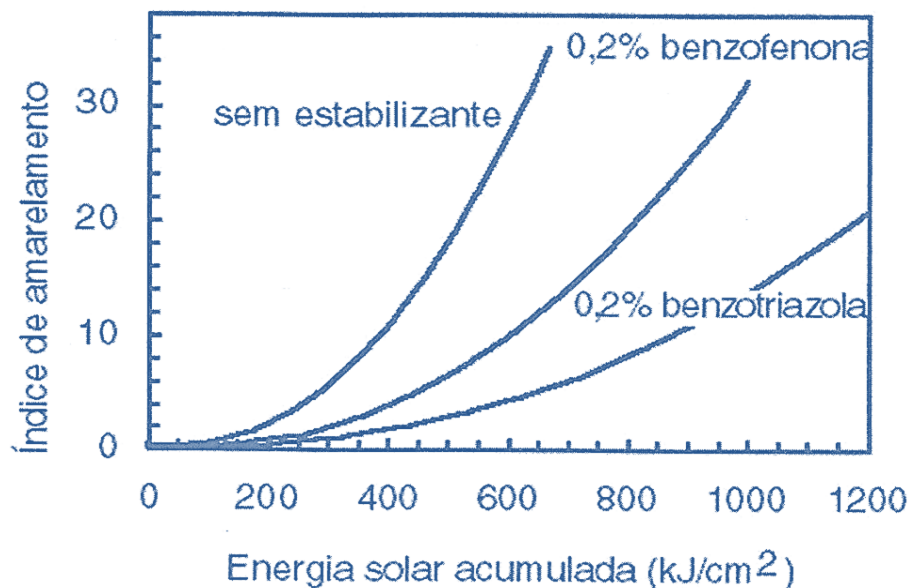
Uma formulação típica de uso-geral para poliéster insaturado usa cerca de 19,5 Kg de anidrido ftálico, 8,6 Kg de anidrido maléico e 17,2 Kg de propileno glicol. Para os 45,2 Kg são adicionados 31,7 Kg de estireno. A mistura pode ser reforçada conforme o uso e as propriedades desejadas (BILLMEYER, 1984).

A formulação descrita acima não inclui aditivos comuns para esse tipo de resina. Por exemplo, na construção de tanques de poliéster reforçado com fibra de vidro para conter material inflamável são recomendados aditivos como: agentes de cura (iniciadores e aceleradores), cargas reforçantes (mineral ou fibrosa), agentes retardantes de chama, pigmentos e agentes antiestáticos (RABELLO, 2000).

É necessário destacar os aditivos estabilizantes, pois a aceleração de degradação da matriz na presença de cargas minerais pode não garantir as propriedades mecânicas do material. A degradação fotooxidativa deve ter um destaque maior, pois, a exposição do produto final à luz solar pode alterar o aspecto da peça (amarelamento) além de fragilizar a sua estrutura. Os aditivos fotoestabilizantes são dos tipos: absorvedores UV, desativadores de estados excitados, antioxidantes primários, antioxidantes secundários, desativadores de metais e bloqueadores UV. Desativadores de estados excitados atuam eliminando radicais; antioxidantes são substâncias que inibem ou retardam a oxidação; desativadores de metais atuam retirando íons metálicos ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ) que catalisam a reação de degradação; bloqueadores UV apenas impedem que a radiação seja transmitida para o interior da peça (RABELLO, 2000).

A figura 6 representa o comportamento do PVC após a exposição à luz solar natural, o polímero com e sem aditivos para exemplificar a influência de aditivos no desempenho real de polímeros comuns. É possível aferir que para se obter um mesmo índice de amarelamento é necessário um tempo de exposição maior para o polímero aditivado com absorvedores de radiação ultravioleta.

**Figura 6 – Efeito dos absorvedores UV no índice de amarelamento do PVC sob exposição natural.**



Fonte: RABELLO, 2000.

Os desativadores de metais atuam formando complexos com os íons metálicos livres na matriz polimérica. Esses íons metálicos podem ser decorrentes da contaminação da carga mineral, sendo assim, o controle da composição da carga e do seu processo de purificação são importantes (RABELLO, 2000).

Conforme Rabello (2000), são exemplos de aditivos:

- Cargas: fibra de vidro, carbonatos e talco.
- Retardantes de Chama: Alumina trihidratada (THA), éster fosfato e trióxido de antimônio.
- Absorvedores UV: benzofenona e benzotriazolas.



- Bloqueadores UV: talco, dióxido de titânio e negro de fumo.
- Antioxidantes: Fenólicos, sulfitos e fosfitos.
- Desativadores de metais: derivados de hidrazina.

### 3.3. Cargas Minerais

“Cargas (fillers) podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são acondicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas” (RABELLO, 2000, p. 171).

As cargas minerais atuam como agregados em compósitos particulados com objetivo principal de redução de custo. Porém, atualmente, o desempenho da carga junto às propriedades do mármore sintético é visto como fator determinante nas propriedades físico-químicas do compósito. Algumas propriedades pertinentes das cargas são: propriedades mineralógicas (composição química, estrutura cristalina, propriedades ópticas, dureza, densidade, brilho, cor e entre outras), granulometria, área de superfície específica e relação de aspecto (razão entre o maior e o menor diâmetro de uma partícula). A utilização de cargas minerais também proporciona uma retração menor da peça durante a cura da resina (ABMACO, 2010).

Por exemplo, a adição de carbonato de cálcio na proporção de 75% em peso em uma resina poliéster reduz a tensão de ruptura em flexão do mármore sintético (RABAHI, 2010). Uma seleção rigorosa das propriedades da carga mineral pode diminuir a redução da tensão de ruptura em flexão.

A granulometria é um importante parâmetro que deve ser sempre considerado. As cargas minerais utilizados em compósitos com polímeros apresentam granulometria, na maioria, inferior a 45 $\mu$ m; sendo que, a medida que esta se torna mais fina, a área de superfície específica da carga mineral aumenta exponencialmente. [...] A área de superfície específica diz respeito à área exposta das partículas que, uma vez devidamente dispersas na matriz do polímero, interage com ele. Quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área de superfície específica e de interface gerada entre a carga mineral e o polímero (LIMA, 2007, p.7).

Os principais minerais utilizados como carga mineral são geralmente encontrados em grande escala na natureza, apresentando assim custo baixo. Entre estes minerais estão o Talco, pirofilita, calcita, dolomita, caolinita, esmectita, muscovita, quartzo, wolastonita e barita (ABMACO, 2010).

Talvez não haja outras rochas com uma variedade de usos tão ampla quanto o calcário e dolomito. Estas rochas são usadas na obtenção de blocos para a indústria da construção, material para agregados, cimento, cal e até rochas ornamentais. As rochas

carbonatadas e seus produtos também são usados como: fluxantes; fundentes; matéria-prima para as indústrias de vidro; refratários; carga; agentes para remover enxofre, fósforo e outros; na indústria siderúrgica; abrasivos; corretivos de solos; ingredientes em processos químicos, dentre outros. (SAMPAIO E ALMEIDA, 2008, p.363).

Os carbonatos (calcário e dolomito) tendem a ser constituídos pelos minerais calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) ou por uma mistura de calcita e dolomita ( $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ ) e ajudam a melhorar a resistência ao impacto dos compósitos de matriz polimérica (LIMA, 2007). A figura 7 apresenta algumas formas de acondicionamento dos carbonatos comercialmente, por exemplo na forma de sacos de rafia ou papel de 25,50Kg ou 50Kg (esquerda) e *big bags* de 1000Kg (direita) são encontrados no mercado com diversas granulometrias.

**Figura 7 – Carbonato comercial.**



Fonte: Carbominer.

A boa dispersão das partículas na matriz é uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto. Há uma tendência natural das cargas formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz que gera concentração de tensões e consequentemente redução nas propriedades mecânicas do material. A mistura deve ser realizada com equipamentos que promovam boa dispersão [...] (RABELLO, 2000 p.183).

### 3.4. Processamento

O processamento do compósito é responsável por 50 – 60% do custo total de um compósito. O ciclo de processamento pode variar em função do tipo de matriz termofixa (velocidade de cura), podendo ser reduzido em função do nível de automatização do processo (LEVY NETO E PARDINI, 2006).

O processamento do compósito pode ocorrer pela moldagem manual (hand lay-up), moldagem por aspersão (spray-up), moldagem à vácuo (vacuum bag), SMC (sheet moulding compound), bobinagem contínua (filament winding), moldagem por compressão, pultrusão e

outros são exemplos de técnicas de processamento de compósitos (LEVY NETO E PARDINI, 2006).

Porém, a abordagem dos compósitos particulados envolve processos onde não há pré-impregnados (pregpregs), pois o foco do trabalho é o teor de carga mineral, sendo assim, os processos mais simplificados e que envolvem matrizes termofixas aliadas ao reforço terão um destaque maior.

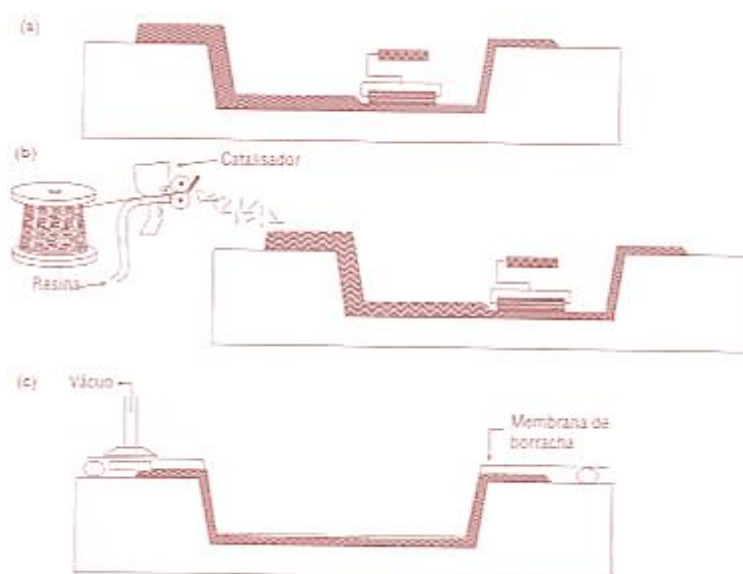
A viscosidade de líquidos aumenta quando a concentração de partículas dispersas em escoamento aumenta. Isso é devido a perda adicional de energia do líquido quando este escoa entre as partículas (MALKIN E ISAYEV, 2012).

A dificuldade de escoamento de misturas com cargas minerais dispersas diminui a processabilidade. Outro fator importante é a granulometria das cargas que também influencia na viscosidade.

“[...] cargas de baixa granulometria aumentam mais a viscosidade do sistema do que as cargas com partículas maiores, ainda que na mesma concentração.” (ABMACO, 2010, p.210).

Os processos de moldagem manual (a), moldagem por aspersão (b) e moldagem por vácuo (c) podem ser observados na figura 8. É importante observar que para estes processos não há exigência de uma elevada mecanização.

**Figura 8 – Moldagens manual, por aspersão e à vácuo.**



Fonte: LEVY NETO E PARDINI, 2010.

A moldagem manual é o processo mais simples e básico. Uma mistura de resina, carga mineral e aditivos é feita inicialmente em um misturador e, então, vertida em molde preparado com desmoldante (por exemplo, PVA) seguido, ou não, por gelcoat (película de resina que proporciona melhor acabamento). O molde é tampado para que a massa sintética adquira o formato ideal, pois a viscosidade é um fator importante quando temos alto teor de carga. Outro fator pertinente ao processamento é a variação da viscosidade devido a tixotropia. As fibras podem ser misturadas junto à carga ou aplicadas na superfície pré-curada da massa (ABMACO, 2010).

As empresas visitadas apresentavam uma moldagem manual em que a mistura é feita em betoneiras e então vertidas em moldes vidro. A etapa de dosagem dos constituintes da mistura é a que recebe maior nível de mecanização para evitar variações de composição.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

A análise proposta consiste em um estudo comparativo entre peças feitas em laboratório e peças de mármore sintético presentes no mercado atual. Os materiais usados nesse projeto foram todos adquiridos e caracterizados para que fosse feita a comparação entre o produto feito em laboratório e o produto comercial. Os materiais adquiridos tem suas respectivas fichas de informações de segurança de produtos químicos presentes no anexo I deste trabalho.

Peças comerciais são conhecidas por terem uma camada de gel coating que proporciona um melhor brilho e resistência superficial, em todas as amostras tanto de mármore sintético comercial quanto as amostras feitas em laboratório essa camada foi retirada. O foco é a massa de compósito agregado.

Inicialmente foi feito a determinação do teor de carga do mármore sintético seguida de uma formulação visando reproduzir em laboratório o teor de carga do mármore sintético comercial. A etapa seguinte consiste na caracterização e comparação entre os dois materiais para se avaliar as semelhanças e diferenças entre as matérias prima utilizadas. Para avaliar melhor a influência do teor de carga foram feitas mais duas bateladas com formulações diferentes, uma com o máximo de carga possível conforme o processamento e uma com menor teor de carga que o mármore sintético comercial. Todos os corpos de prova obtidos foram testados mecanicamente.

### **4.1. Materiais**

#### *4.1.1. Mármore comercial*

O mármore sintético comercial caracterizado e usado como referência é proveniente de uma pia simples que tem cerca de 100cm de comprimento, 50cm de largura e 10cm de profundidade do bojo. A peça tem cerca de 9mm de espessura e é de uma marca comercial conhecida e com fábrica na região de Belo Horizonte. A figura 9 mostra a região da pia de onde os corpos de prova foram retirados. Os corpos de prova foram cortados com a ajuda de serras circulares, serra de fita e o acabamento feito manualmente com a lixadeira, conforme exibido na figura 10.

**Figura 9 – Região recortada do mármore sintético comercial.**



Fonte: Autor.

**Figura 10 – Equipamentos de usinagem manual dos corpos de prova.**



Fonte: Autor.

#### 4.1.2. Resina

A resina utilizada nesse experimento foi do tipo poliéster ortoftálica típica industrial. A resina é um líquido incolor com forte cheiro devido ao solvente estirênico e vem acompanhada de iniciador MEK que promove a reticulação química quando adicionado em uma proporção ideal de 1 a 2% conforme instruções da empresa fornecedora. Nas aplicações dessa resina neste trabalho empregou-se 2% de catalisador visando garantir uma cura mais efetiva. A resina é adquirida em galões de polietileno de 5Kg e o MEK em proporção menor mas também em embalagem de polietileno. A figura 11 ilustra a resina adquirida. A resina foi estocada em local seco e ao abrigo da luz.

**Figura 11 – Resina utilizada.**



Fonte: Casa da Resina e do Silicone.

#### 4.1.3. Carga

O carbonato de cálcio é vendido no mercado com o nome “pó de mármore” e é caracterizado por ser um pó branco bem fino. O carbonato utilizado nesse trabalho é constituído basicamente de calcita e foi adquirido em saco de 40Kg e estocado em local seco e ao abrigo da luz. A figura 12 ilustra o carbonato de cálcio usado na mistura.

**Figura 12 – Carga utilizada.**



Fonte: Autor.

#### *4.1.4. Silicone*

Para a confecção de moldes para a moldagem de corpos de prova conforme as dimensões determinadas por normas técnicas foi utilizado silicone de moldagem. Este silicone consiste em uma mistura polimérica que é líquida e, ao ser misturada com o catalisador, gera uma borracha que pode ser usada como molde. A borracha é feita de modo a ter cavidades com as dimensões desejadas para os corpos de prova e manter a rugosidade e possível porosidade superficial das amostras utilizadas como macho durante a moldagem. Na figura 13 é possível observar os moldes feitos com esse material para a moldagem dos corpos de prova de impacto e de flexão três pontos.

**Figura 13 – Moldes de silicone elastomérico.**



Fonte: Autor.



## 4.2. Métodos

### 4.2.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARGA DO MÁRMORE SINTÉTICO COMERCIAL

O planejamento inicial foi variar o teor de carga baseado no teor de carga do mármore sintético comercial. Logo, a primeira etapa do trabalho consistiu em determinar o teor de carga do mármore sintético comercial. Uma amostra de mármore foi pesada e então levada a um forno tipo mufla. A amostra foi aquecida a 550°C por 3 horas e deixada resfriar por convecção dentro do forno. Quando o sistema atingir a temperatura ambiente, realiza-se novamente a pesagem do material calcinado para se determinar o teor de carga no compósito. Essa metodologia também foi aplicada para os compósitos preparados neste trabalho. A figura 14 exibe uma foto do forno mufla modelo SP-1200 usado para realizar os experimentos.

**Figura 14 – Forno tipo mufla utilizado na determinação do teor de carga.**



Fonte: Autor.

### 4.2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As matérias prima foram pesadas com as formulações teóricas para gerar misturas com 65% de carga em massa, 75% de carga em massa e uma formulação com o máximo de carga homogeneizada possível (máx%). Todas as misturas visavam produzir 1 Kg de mármore sintético. A resina e a carga foram misturadas em recipiente plástico utilizando espátula quando possível e quando muito rígidas, manualmente.

As misturas foram colocadas nos moldes de silicone e então acondicionadas em estufa à teoricamente 35°C. Porém o termômetro do equipamento indicava temperaturas maiores do que 35°C (cerca de 41°C), mas que ajudam a simular a cura da resina no caso de um dia

quente. Os dias quentes exigem maior atenção dos operadores nas indústrias de mármore sintético, pois a cura prematura da resina pode provocar um rápido ganho de rigidez e uma consequente inutilização de equipamentos. A figura 15 contém uma foto da estufa utilizada nas primeiras 24h da produção das amostras.

**Figura 15 – Estufa utilizada na cura.**



Fonte: Autor.

Para cada batelada, os corpos de prova de flexão foram divididos em dois grupos. Um grupo foi ensaiado logo após as primeiras 24h e o outro permaneceu na temperatura ambiente até completar 5 dias. Após os 5 dias o segundo grupo de corpos de prova de flexão foi ensaiado. Os corpos de prova de impacto foram todos ensaiados após 5 dias de cura.

A tabela 1 descreve o número de corpos de prova elaborados após esse método de preparação somando ao todo 60 corpos de prova. Todos os corpos de prova foram, posteriormente, lixados para se adequarem às dimensões e para a retirada de rebarbas.

**Tabela 1 – Número de amostras.**

Número de amostras		
Batelada	Impacto	Flexão
comercial	9	10
75%	6	7
65%	6	8
máx%	6	8

Fonte: Autor.

#### 4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO MÁRMORE COMERCIAL

O mármore sintético comercial teve suas propriedades mecânicas avaliadas através de ensaios de impacto e de flexão. Esforços comuns e críticos para o uso dele como produto final (pias e tanques). O ensaio de impacto Izod foi feito conforme a norma ASTM D 256, própria para materiais termofixos. A máquina utilizada para realizar o experimento foi o modelo XJ-25Z da Time Group Inc., figura 16. Conforme a norma os corpos de prova devem ter 63,5mm de comprimento, 12,7mm de largura, 3,2mm de espessura e entalhe.

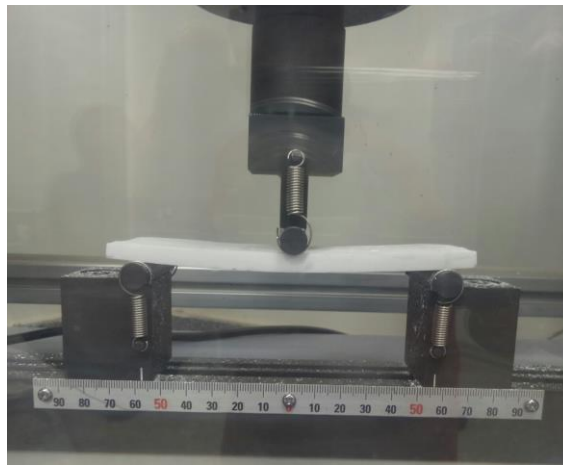
**Figura 16 – Máquina de ensaio de impacto.**

Fonte: Autor.

Os ensaios de flexão três pontos foram feitos conforme a norma ASTM D 790. Conforme RABAHI (2010), os corpos de prova foram cortados com 140mm de comprimento, 40mm de largura e 8mm de espessura e, então, posicionados entre dois apoios. A distância entre os apoios foi constante e igual a 114mm. A máquina utilizada para o experimento foi a

Shimadzu modelo AG-X com célula de carga de 10kN e a velocidade utilizada foi de 2mm/min . A figura 17 apresenta a máquina utilizada nesse experimento. A máquina fornecia valores de deflexão e força aplicada. Estes valores alimentavam um software, chamado Trapezium, que utiliza a força máxima, distância entre os apoios, largura do corpo de prova e espessura do corpo de prova para calcular a tensão máxima de flexão.

**Figura 17 – Máquina de ensaios mecânicos universal utilizada no ensaio de flexão.**



Fonte: Autor.

Nove corpos de prova de mármore sintético comercial foram testados no ensaio de impacto e 10 no ensaio de flexão.

Em busca de uma caracterização da carga aplicada no mármore sintético comercial utilizou-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX). Esta técnica é capaz de identificar fases cristalinas diferentes nas primeiras camadas da superfície do material. Neste caso, ela é capaz de identificar reflexões de calcita proporcionando uma comparação entre o carbonato utilizado no mármore comercial e o carbonato utilizado na elaboração das amostras em laboratório. Além da carga se faz necessária também a caracterização da resina, para tanto, utilizou-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A técnica é capaz de identificar temperaturas de transição vítrea, temperaturas de cristalização, temperatura de decomposição. O DSC mede o fluxo de calor conforme a peça é aquecida. As figuras 18 e 19 descrevem os aparelhos utilizados para o DSC e DRX, respectivamente. Para o DSC foi utilizada a máquina DSC-60 e para o DRX foi utilizada a máquina XRD 7000.

**Figura 18 – Equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC).**



Fonte: Autor.

**Figura 19 – Equipamento de difração de raios-X (DRX).**



Fonte: Autor.

O DSC foi feito com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e em uma faixa de temperatura de  $0^{\circ}$  a  $200^{\circ}$  em atmosfera de nitrogênio. Já o DRX foi feito em um intervalo de ângulo de  $4^{\circ}$  a  $90^{\circ}$  utilizando alvo metálico de cobre.

As amostras feitas em laboratório foram caracterizadas utilizando as mesmas técnicas e parâmetros do mármore sintético comercial. Somente o mármore comercial e a mistura de 75% tiveram amostras avaliadas pelas técnicas DSC e DRX. Todas as amostras presentes na tabela 1 foram ensaiadas nos testes de flexão e impacto conforme a batelada.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia utilizada para encontrar o teor de carga determinou uma carga de 74% para o mármore sintético comercial, bem próximo da composição feita por RABAHI (2010) que utilizou composições com 75% de carga. A tabela 2 apresenta os valores de teor de carga real encontrados utilizando a mesma metodologia para todas as bateladas.

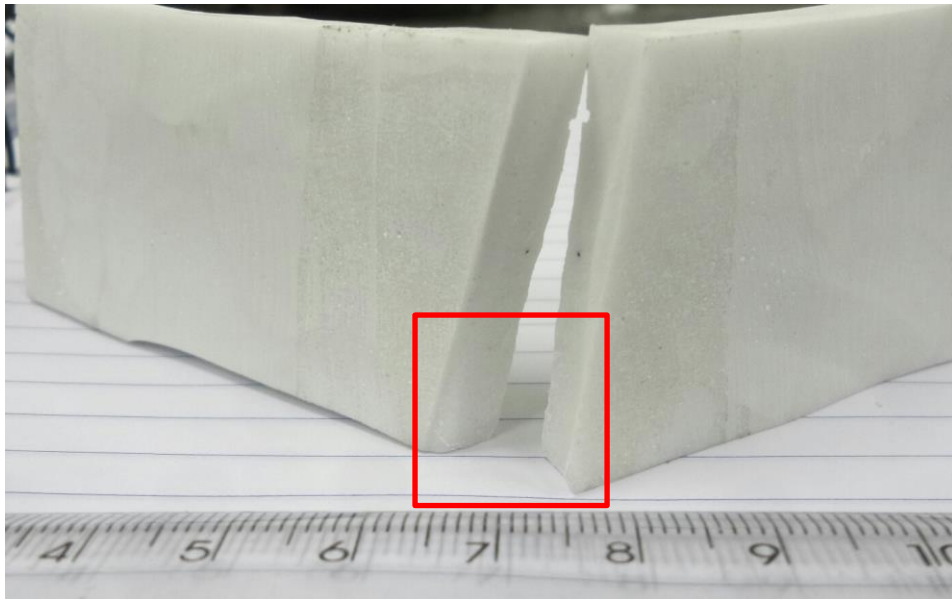
**Tabela 2 – Teores de carga encontrados comparados aos teores de carga reais medidos.**

<b>Teor de Carga</b>		
<b>Batelada</b>	<b>Teórico</b>	<b>Medido</b>
<b>comercial</b>	75.0%	74.0%
<b>65%</b>	65.0%	61.4%
<b>75%</b>	75.0%	73.2%
<b>máx%</b>	80.0%	75.9%

Fonte: Autor.

Como pode ser observado na tabela 2 houve uma diferença entre o que foi preparado e o resultado devido às perdas de processamento. Entre essas perdas foi possível averiguar a deposição de cerca de 8g de resina nas paredes dos recipientes. Estas perdas devido o processamento se tornam mais evidentes conforme o teor de carga aumenta. A resina começa a ter dificuldade para homogeneizar a carga na mistura. A mistura máx%, com maior teor de carga, após a mistura apresentou muita carga não homogeneizada no recipiente e os corpos de prova gerados exibiram algumas inclusões de carga que funcionaram como concentradores de tensão. Esses concentradores de tensão podem ser observados ao avaliar o perfil da trinca das amostras da mistura máx% ensaiadas na flexão três pontos. O aspecto da trinca das amostras pode ser observado na figura 20.

**Figura 20 – Aspecto da região fraturada dos corpos de prova ensaiados no ensaio de flexão três pontos destaque para a presença de inclusões de carga.**

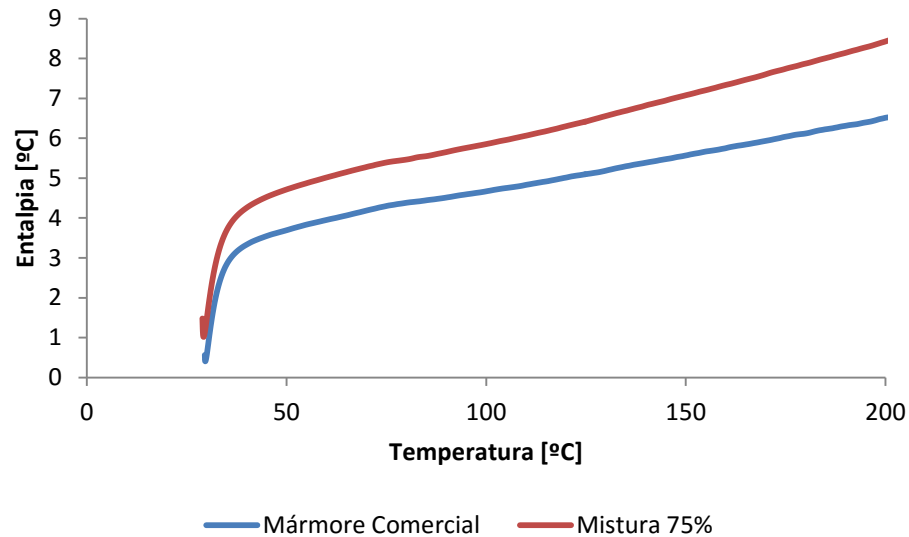


Fonte: Autor.

Durante a cura foi possível observar a presença de bolhas e uma separação por densidade entre a resina e a carga evidenciada pela diferença de acabamento entre as superfícies inferior e superior.

A análise comparativa da matéria-prima utilizada no mármore comercial e nas misturas feitas em laboratório mediante as técnicas de DSC e DRX para a resina e a carga, respectivamente, apresentou pouca variação. O DSC não apresentou nenhum pico capaz de ser identificado com temperatura de transição, não sendo possível retirar informações dos resultados. Muito provavelmente devido a grande quantidade de carga, a hipótese de decomposição do carbonato é descartada devido à faixa de temperatura. As curvas de DSC podem ser vistas na figura 21.

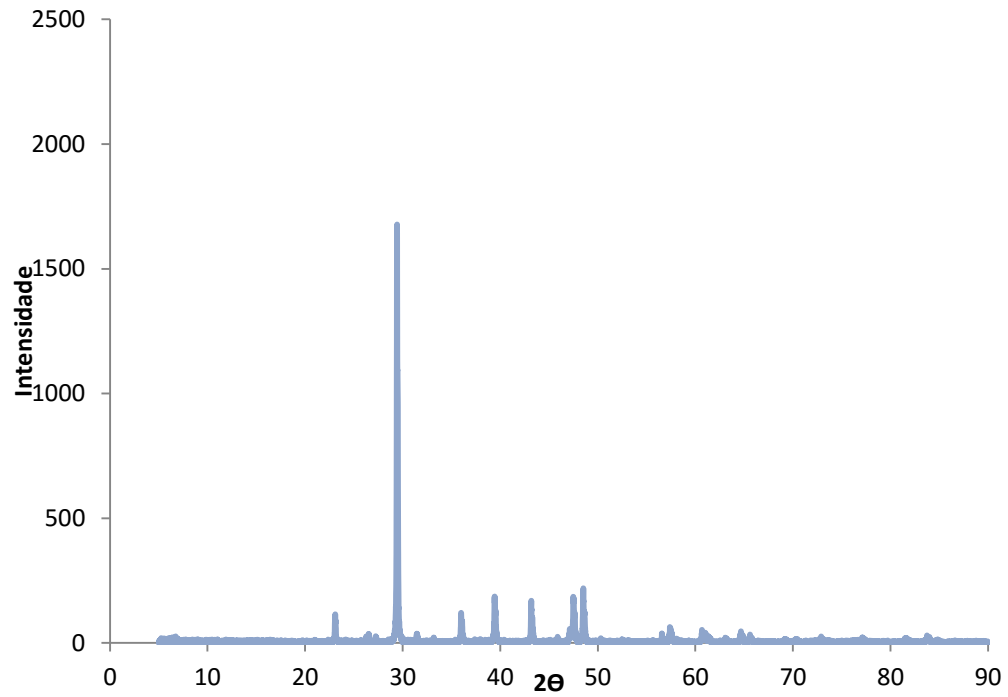
**Figura 21 – Curvas de DSC do mármore comercial e da mistura com 75% de teor de carga.**



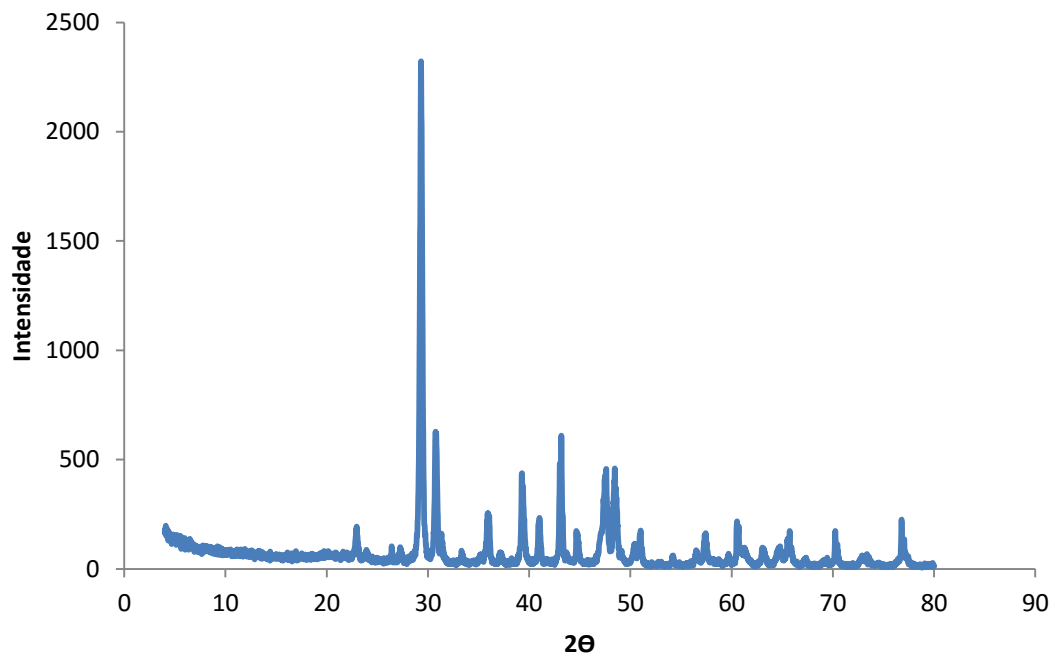
Fonte: Autor.

Um difratograma padrão da calcita, figura 22, encontrado em um banco de dados online chamado RRUFF (*Project website for Raman spectra, X-ray diffraction database and chemistry for minerals*) é semelhante aos difratogramas encontrados para o mármore sintético comercial e a mistura com 75%, figuras 23 e 24 respectivamente. Conforme esses resultados foi possível encontrar tanto para o mármore comercial quanto para a mistura feita em laboratório padrões de reflexão com picos muito parecidos com a calcita. O resultado da comparação dos difratogramas é que a carga utilizada é da mesma natureza, ou seja, calcita. Em ambas as amostras o halo amorfo que caracteriza a resina não foi detectado.



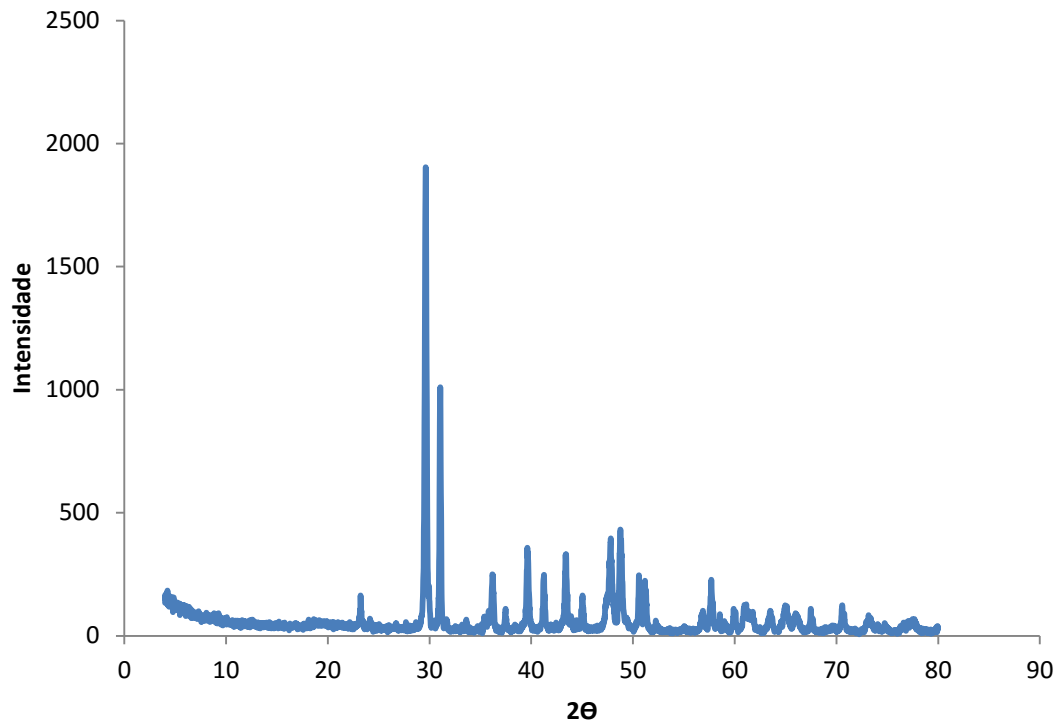
**Figura 22 – Difratoograma da calcita**

Fonte: RRUFF.

**Figura 23 – Difratoograma do mármore sintético comercial.**

Fonte: Autor.

**Figura 24 – Difratoograma da mistura com 75% de carga.**

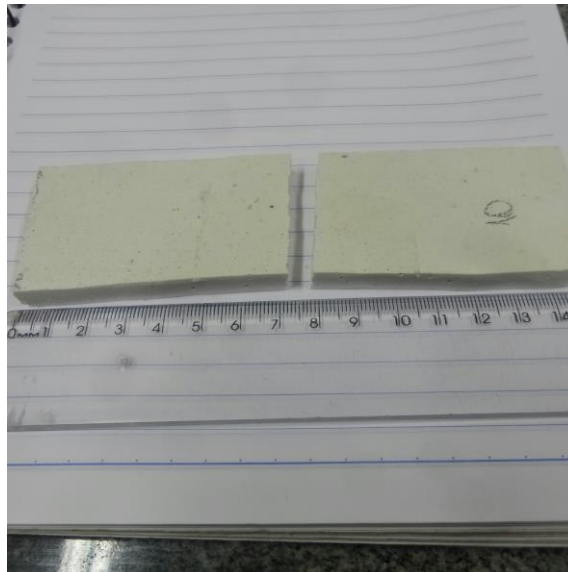


Fonte: Autor.

O ensaio de impacto realizado apresentou valores muito inconsistentes. O entalhe não foi feito, pois o material é muito frágil e ocorreram rupturas ao tentar entalhar os corpos de prova. Os testes de impacto nos corpos de prova de mármore comercial apresentaram valores próximos, os testes realizados nos corpos de prova feitos em laboratório foram totalmente incoerentes com a referência do mármore sintético comercial. O procedimento aplicado foi o mesmo, mas a máquina de ensaio de impacto forneceu valores da ordem de 10 vezes menor do que o esperado. A energia absorvida e a força de impacto calculadas pela máquina foram, então, desconsideradas.

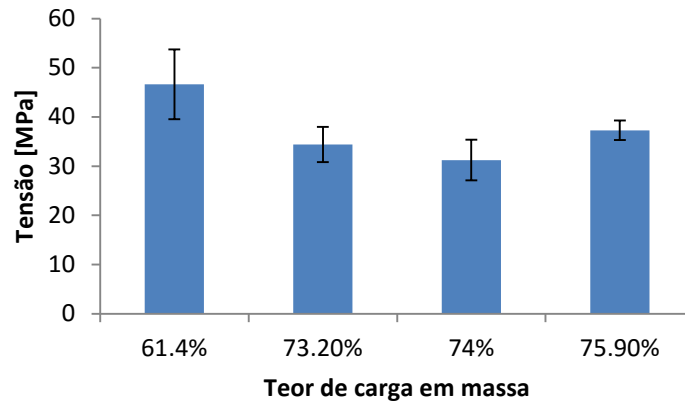
Os resultados encontrados nos ensaios de flexão foram divididos quanto ao desempenho geral e quanto ao desempenho conforme o tempo de cura. O desempenho dependente do tempo de cura apresentou valores muito parecidos tanto para as amostras curadas em 24h quanto para as amostras curadas após 5 dias. A figura 25 revela o aspecto de uma amostra de mármore sintético comercial ensaiada.

**Figura 25 – Corpo de prova de mármore sintético comercial após ensaio de flexão três pontos**

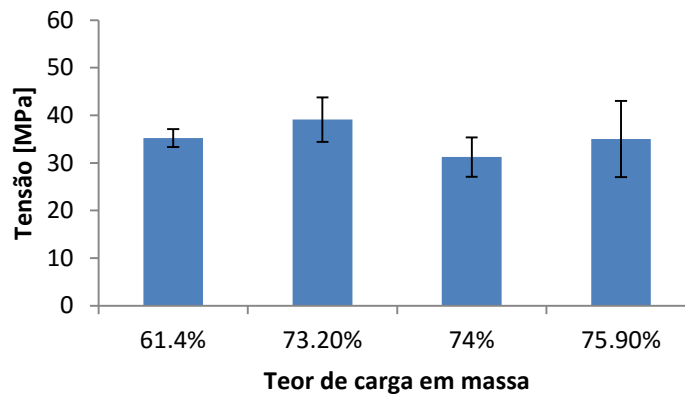


Fonte: Autor.

Os gráficos descritos nas figuras 26 e 27 mostram a tensão máxima de flexão conforme a composição e o método de cura. A figura 28 exhibe a diferença entre a tensão máxima de flexão com cura após as primeiras 24h e a tensão máxima de flexão após 5 dias de cura. Duas amostras apresentaram uma maior tensão máxima de flexão logo após as primeiras 24h do que na cura feita após 5 dias.

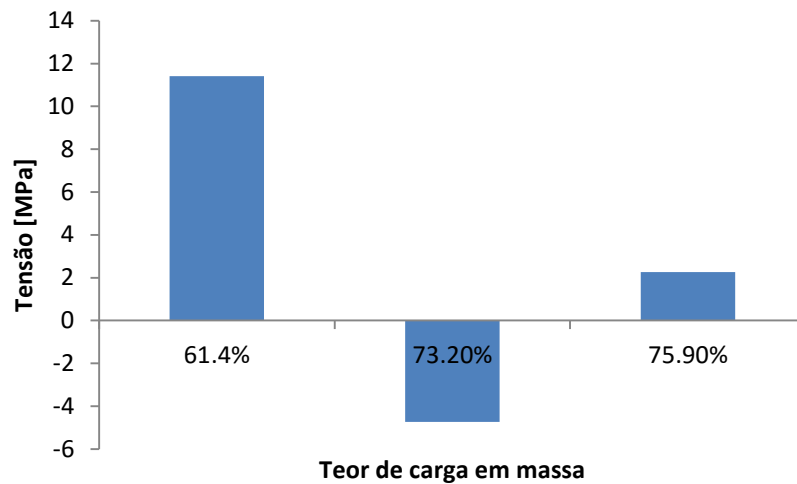
**Figura 26 – Tensão máxima na flexão após 24h de cura.**

Fonte: Autor.

**Figura 27 – Tensão máxima na flexão após 5 dias de cura.**

Fonte: Autor.

**Figura 28 – Diferença entre a tensão máxima de flexão após as primeiras 24h e a tensão máxima de flexão para corpos de prova com cura feita em 5 dias.**

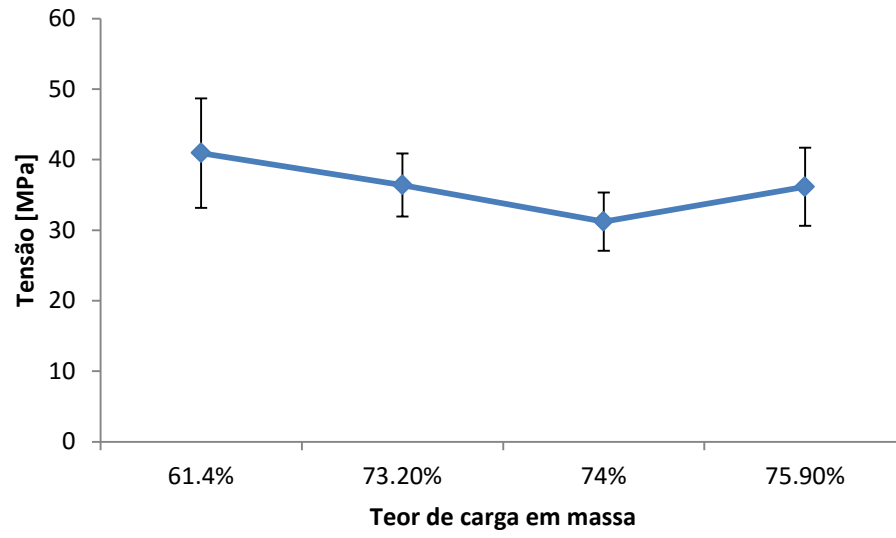


Fonte: Autor.

Naturalmente há mais fatores que influenciam na cura da resina, como por exemplo, o uso de aceleradores. A formulação da resina neste caso é de extrema importância para um estudo mais detalhado da cura da resina poliéster em relação aos teores de carga. A diferença encontrada foi maior para a formulação com maior teor de resina, ou seja, quanto maior a quantidade em massa de resina utilizada maior é a influência da mesma na cura.

Independentemente do tempo de cura, o desempenho dos corpos de prova na tensão de flexão pode ser visto na figura 29. Há uma tendência linear dos corpos de prova perderem a resistência com o aumento da carga. Comparativamente os corpos de prova com aproximadamente a mesma composição química do mármore sintético tiveram seu desempenho melhor do que o mármore comercial. Provavelmente devido à resina utilizada e/ou a forma de processamento.

**Figura 29 – Comportamento da tensão máxima na flexão conforme o teor de carga.**



Fonte: Autor.

## 6. CONCLUSÃO

Dentre as matérias primas utilizadas tanto no mármore sintético quanto nas misturas feitas em laboratório, foi constatado via DRX que o tipo de carga utilizada foi a mesma. O ensaio de DSC não foi capaz de identificar os traços da resina no material. O desempenho das amostras frente à resistência ao impacto foi inconclusivo de acordo com os resultados.

A tensão máxima de flexão tende a decrescer conforme o aumento do teor de carga para as amostras feitas em laboratório. O mármore sintético comercial (teor de carga de 74%) teve desempenho no ensaio de flexão inferior às amostras com 73,2% de teor de carga e 75,9% acima do valor de referência. Essa diferença se deve provavelmente ao tipo de resina ou ao processamento utilizado.

Diferença entre a tensão máxima de flexão para corpos de prova com cura feita após as primeiras 24h e a tensão máxima de flexão para corpos de prova com cura feita em 5 dias indica que os corpos de prova com menor teor de carga, conseqüentemente maior teor de resina, apresentaram maior diferença de desempenho na flexão. Quanto maior a quantidade de resina maior a variação da tensão máxima de flexão conforme o tempo de cura. Desta forma conclui-se que o material com alto teor de carga (>70%) pode ser colocado em uso em apenas 24h após a moldagem com temperatura de cura de 35°C sem que ocorra uma diferença significativa quanto a tensão máxima de flexão.

O mármore sintético é um material versátil e de fácil moldagem. As misturas feitas se aproximaram do mármore sintético comercial nas propriedades avaliadas, até superando-o como o desempenho na tensão máxima de flexão. A proporção carga-resina, tempo e cura e forma de processamento atuam diretamente nas propriedades do mármore sintético.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como já foi visto anteriormente a versatilidade do mármore sintético pode ser capaz de substituir vários materiais. Nesse contexto, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser ponderadas:

- Influência da composição da resina nas propriedades do mármore sintético
- Determinação do teor de carga máximo sem perda de propriedades mecânicas
- Incorporação de resíduos sólidos em substituição ao mármore sintético comercial



## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS - ABMACO (São Paulo). **Compósitos I: Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências**. São Paulo: Abmaco, 2008. 623 p.

BILLMEYER, Fred W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. Hoboken – NJ – EUA: Wiley Interscience, 1984. 578 p.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 704 p.

CAMPOS, Vicente Falconi. **TQC – Controle da qualidade total (no estilo japonês)**. 8. Ed. Nova Lima – MG: INDG Tecnologia e Serviços Ltda, 2004. 256 p.

**Carbominer**. Disponível em:

<<http://carbominer.com.br/index.php/produtos/detalhes/4/carbocalmag-dolomita->>. Acesso em: 13 de fev. 2014.

**Casa da Resina e do Silicône**. Disponível em:

<<http://www.casadaresina.com.br/index.html>>. Acesso em: 29 de Junho 2016.

**Decoralita Indústria e Comércio Ltda**. Disponível em:

<<http://www.decoralita.com.br/produtos.php>> Acesso em: 13 de fev. 2014.

GOSS, Thiago Marcon. **Panorama e perspectivas da indústria brasileira de compósitos**. 2010. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

HAN, Chang Dae. **Rheology and processing of polymeric materials**. New York: Oxford University Press, 2007. v.1. 707 p.

LEVY NETO, Flávio; PARDINI, Luiz Cláudio. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006. 313 p.

LIMA, Antônio Bastos Torres. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. 2007. 87 p. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. São Paulo, 2007.

MALKIN, Alexander Ya.; ISAYEV, Avraam I. **Rheology: concepts, methods, and applications**. 2. Ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2012. 474 p.

RABAHI, Ricardo Fouad. **Análise da resistência de vigas de mármore sintético através da distribuição estatística de Weibull**. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

RABELLO, Marcelo Silveira. **Aditivos de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 240 p.

RODRIGUES, Neimar Simioni. **Aproveitamento de lodo industrial para formulação de compósitos estruturais de poliéster**. 2009. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em química do Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau – SC, 2009.

**RRUFF Project website for Raman spectra, X-ray diffraction database and chemistry for minerals**. Disponível em: <<http://rruff.info/>> Acesso em: 27 de jun.2016

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz M. de. Calcário e Dolomito. In: RIO DE JANEIRO. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério de Ciência e Tecnologia. **Rochas Minerai Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro. 2008. Cap. 16. p. 363-387.

SILVA, Camila Cruz da. **Influência da unidade nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos híbridos (sisal/vidro)**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2012.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos Materiais**. 6. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 557 p.

SOUZA, Juliana Ricardo de. **Avaliação do comportamento tribológico de compósitos poliéster/fibra de vidro utilizando resíduos de poliéster/fibra de vidro e carbonato de cálcio como carga**. 2011. 121f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2011.

STEVENS, Malcom P. **Polymer chemistry: an introduction**. 3. ed. New York: Oxford University Press, Inc, 1999. 551 p.

YOUNG, Robert J.; LOVELL, Peter A.. **Introduction to Polymers**. 3. ed. Manchester: Crc Press Taylor & Francis Group, 2011. 667 p.

## ANEXO A – Fichas de Informações de Segurança de Produto Químico

Este anexo contém as fichas de informações de segurança de produto químico das seguintes matérias prima:

- Carbonato de Cálcio
- Resina Poliéster
- Catalisador MEK
- Silicone para moldar