

COMPÓSITO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS COM POLIETILENO
PARA PRODUÇÃO DE PAPEL SINTÉTICO

Marceli do Nascimento da Conceição

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Rio de Janeiro
Novembro de 2014

COMPÓSITO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS COM POLIETILENO
PARA PRODUÇÃO DE PAPEL SINTÉTICO

Marceli do Nascimento da Conceição

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, D.Sc.

Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof. Vera Lucia da Cunha Lapa, D.Sc.

Dr. Julio Cesar Guedes Correia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2014

Conceição, Marcellino do Nascimento da

Compósito de Resíduos de Rochas Ornamentais com Polietileno Para Produção de Papel Sintético/Marcellino do Nascimento da Conceição – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XII, 65 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 62-65.

1. Papel Polimérico. 2. Compósito. 3. Resíduo Mineral. I. Bastian, Fernando Luiz *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

Dedico este trabalho ao Senhor, meu Deus,
que em tudo me guiou e sustentou.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe que sempre esteve ao meu lado e soube compreender minha jornada, assim como minha família que tem me apoiado.

Ao meu orientador Roberto Carlos que esteve sempre presente, me orientando e dando força sempre e que em tudo somou, no crescimento enquanto pessoa e vida profissional.

Ao professor Fernando Luiz Bastian que em tudo teve paciência, me orientou e muito me acrescentou com sua grande experiência.

Aos meus amigos Dermeval, Elton, Renato e Andréia que me ajudaram incentivando e dando forças na jornada até aqui.

Aos meus amigos da pós, que estiveram ao meu lado me apoiando e dando força em tudo, em especial a Bianca que sempre se disponibilizou em ajudar.

Ao professor Jô Dueck, pela atenção e disponibilidade nas interpretações das análises térmicas.

Aos técnicos, Michele Texeira e Carlos Alberto Santos, do laboratório de Rochas Ornamentais do CETEM pelo apoio sempre prestado durante o trabalho.

Às colegas Jaqueline, Luciana e Vera Lapa pela excelente recepção e auxílio no IMA.

À Márcia Gomes do INT que sempre disponibilizou o Laboratório de Polímeros para o desenvolvimento do projeto.

Aos técnicos, Antonieta e Josemar, do laboratório de caracterização mineral do CETEM, por me ajudarem na realização dos ensaios com os resíduos e à geóloga Rosana do CETEM na interpretação das análises.

Ao pastor Vanderlei e a minha amiga Valéria pelo apoio e orações que em muito me sustentou.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

COMPÓSITO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS COM POLIETILENO PARA PRODUÇÃO DE PAPEL SINTÉTICO

Marceli do Nascimento da Conceição

Novembro/2014

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O papel sintético tem sido alvo de estudos e busca substituir ou ser uma alternativa ao papel celulósico. As vantagens do papel sintético, ou polimérico, são maior durabilidade e resistência ao rasgo, além de poder ser molhado. Outra vantagem apresentada por este material é a possibilidade de aplicação de resíduos não tóxicos na sua composição. Um dos exemplos de indústria que gera grande quantidade de resíduos é o setor mineral, especialmente o das rochas ornamentais, aonde os valores chegam a 70% em relação à quantidade total retirada das pedreiras e o produto consumido no mercado. Desta forma, criar linhas de aplicação desses resíduos é um desafio para o setor. Portanto, este trabalho teve como objetivo verificar a possibilidade de utilização de dois resíduos gerados no beneficiamento de rochas ornamentais calcárias, um metamórfico e outro sedimentar, na composição do papel polimérico. Para isso, foram produzidas composições, com 30% em peso de carga e duas matrizes de polietileno com índices de fluidez diferentes. Os resíduos apresentaram maior teor de óxido de cálcio indicando o potencial de uso como fonte de carbonato de cálcio, carga utilizada no papel celulósico, além de apresentarem alvura acima de 90%. Por fim, à medida que houve a diminuição da espessura do filme, as partículas foram mais expostas na superfície. Assim houve diminuição do brilho e aumento da alvura, chegando na faixa de valores dos papéis sintéticos comerciais e papéis celulósicos indicando a viabilidade de utilização do resíduo como carga na formulação do papel sintético.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COMPOSITE OF STONES RESIDUES WITH HIGH DENSITY POLYETHYLENE
TO OBTAIN SYNTHETIC PAPER

Marceli do Nascimento da Conceição

November/2014

Advisors: Fernando Luiz Bastian
Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Department: Materials and Metallurgical Engineering

The synthetic paper has been the subject of studies and seeks to replace or be an alternative to cellulosic paper. The advantages of synthetic paper, or polymeric one, are durability and tear resistance, and can be wetted. Another advantage offered by this material is the possibility of use non-toxic wastes in its composition. One of the examples of industry that generates large quantity of waste is the mining industry, especially in the ornamental rocks where the values reach 70% relative to the total quantity removed from the quarries and the product consumed in the market. Therefore, creating such waste application lines is a challenge for the sector. This study aimed at verifying the possibility of using two wastes generated from the processing of limestone, one metamorphic and other sedimentary, in the composition of the polymeric paper. Thus, the compositions were produced with 30% by weight of filler and two polyethylene matrices with different fluidity index. The residues showed higher calcium oxide content indicating the potential use as a source of calcium carbonate filler used in the cellulosic paper, besides having brightness above 90%. Finally, as soon as the film thickness was reduced, the particles were exposed over the surface. Thus, there was a decrease of brightness increasing, consequently, the whiteness reaching values in the range of commercial papers and synthetic cellulosic papers indicating the feasibility of using such residues as filler in the formulation of synthetic paper.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Papel	3
2.1.1. Papel Celulósico	3
2.1.2. Papel Polimérico (ou Sintético)	4
2.1.3. Características Necessárias ao Papel Polimérico	5
2.2. Polímeros	10
2.2.1. Polietileno (PE)	11
2.3. Minerais	11
2.3.1. Rochas Ornamentais	12
2.4.2. Resíduos de Rochas Ornamentais	13
2.4.2.1. Resíduo do Mármore Bege Bahia	14
2.4.2.2. Resíduo do Calcário Caiacó - Rio Grande do Norte	18
2.4. Compósitos	18
2.4.1. Compósito Particulado	19
3. OBJETIVO	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Materiais	21
4.1.1. Resíduo de Rochas	21
a) Calcário Sedimentar	21
b) Calcário Metamórfico	21
4.1.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	21
4.1.3. Amostras de Papel Celulósico e Polimérico	21
4.2. Métodos	22
4.2.1. Caracterização dos Resíduos	22
4.2.2. Processamento das amostras	22
4.2.3. Caracterização dos Compósitos	24
4.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Dispersiva (EDS)	24
4.2.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA ou TG)	25
4.2.3.4. Calcinação na Mufla	25
4.2.3.5. Índice de Fluides (MFI)	26
4.2.3.6. Alvura	26

4.2.3.7. Brilho	27
5. RESULTADOS	28
5.1. Caracterização dos Resíduos	28
5.2. Caracterização do Compósito	30
5.2.1. Índice de Fluidez (MFI)	30
5.2.2. Brilho	30
5.2.3. Alvura	32
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – com o Resíduo Bege Bahia	34
5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – com o Resíduo de Caiacó	39
5.2.6. Microcavitação nos Filmes Compósitos	42
5.2.7. Aspecto Visual dos Filmes Compósitos	44
5.3. Caracterização dos Papéis do Comércio	46
5.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA) no Papel Sintético de São Paulo	46
5.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA) no Papel Sintético da Tailândia	47
5.3.3. Calcinação das Amostras de Papel Sintético	47
5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrômetro de Dispersão de Energia	49
5.3.4.1. Papéis Sintéticos	49
5.3.4.2. Papel celulósico	54
5.3.5. Fotografia dos Papéis Sintéticos Comerciais	56
6. CONCLUSÕES	58
7. TRABALHOS FUTUROS	60
8. INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES	61
9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação de uma unidade de celulose (LUZ, 2006).	3
Figura 2	Representação da formação dos microvazios no papel sintético.	6
Figura 3	Fabricação de filme biorientado pelo processo plano (AMARAL, 2011).	7
Figura 4	Fabricação de filme biorientado pelo processo tubular (AMARAL, 2011).	7
Figura 5	Ilustração do estiramento de filmes plásticos em um sistema de rolos adaptado de (HUANG).	8
Figura 6	Representação das camadas do papel sintético.	9
Figura 7	Evolução da produção de agregados.	10
Figura 8	Principais Produtos de Exportação do Setor Mineral Brasileiro (ABIROCHAS, 2014)	13
Figura 9	Corte da Rocha Com Fio Diamantado (COELHO, 2003).	14
Figura 10	Extração dos blocos de mármore Bege Bahia das mineradoras (RIBEIRO et al 2011)	15
Figura 11	Formação das chapas do mármore Bege Bahia a partir dos blocos (RIBEIRO et al, 2011).	16
Figura 12	Resinagem das chapas do mármore Bege Bahia (RIBEIRO et al, 2011).	16
Figura 13	Resíduo na forma de pó descartado no meio ambiente (RIBEIRO et al, 2011)	17
Figura 14	Resíduo grosseiro após o corte das placas descartado no meio ambiente (RIBEIRO et al, 2011).	17
Figura 15	Pós dos resíduos de BB e CC respectivamente.	24
Figura 16	Foto do Equipamento do MEV e EDS.	25
Figura 17	Foto da mufla.	26
Figura 18	Equipamento colorímetro portátil.	27
Figura 19	DRX dos resíduos calcário de Bege Bahia.	29
Figura 20	DRX dos resíduos calcário de Caiacó.	29
Figura 21	Resíduo Bege Bahia /PEAD, 7g/10min/menor que 20 μ m (7_BB_1).	35
Figura 22	Resíduo Bege Bahia/PEAD, 7g/10min/entre 20 e 44 μ m (7_BB_2).	36
Figura 23	Resíduo Bege Bahia/PEAD,25 g/10min/menor que 20 μ m (25_BB_1).	37

Figura 24	Resíduo Bege Bahia/PEAD, 25 g/10min/ entre 20 e 44 μm (25_BB_2).	38
Figura 25	Resíduo de Caiacó/PEAD, 7 g/10min/ menor que 20 μm (7_CC_1).	39
Figura 26	Resíduo de Caiacó/PEAD, 7 g/10min/ entre 20 e 44 μm (7_CC_2).	40
Figura 27	Resíduo de Caiacó/PEAD, 25 g/10min/ menor que 20 μm (25_CC_1).	41
Figura 28	Resíduo de Caiacó/PEAD, 25 g/10min/ entre 20 e 44 μm (25_CC_2).	42
Figura 29	Formação de microcavidade pelo aglomerado de partículas.	43
Figura 30	Formação de microcavidade por deformação da matriz	43
Figura 31	Formação de microcavidade por não aderência da carga com a matriz	44
Figura 32	Fotografia das amostras de filme compósito com o resíduo BB	45
Figura 33	Fotografia das amostras de filme compósito com o resíduo CC	45
Figura 34	TGA do papel sintético de São Paulo.	46
Figura 35	TGA do papel sintético da Tailândia.	47
Figura 36	Resíduo da decomposição do Papel da Tailândia.	49
Figura 37	MEV do papel sintético de São Paulo	51
Figura 38	EDS do papel sintético de São Paulo.	52
Figura 39	MEV do papel sintético da Tailândia.	53
Figura 40	EDS do papel sintético da Tailândia.	54
Figura 41	MEV do papel celulósico.	55
Figura 42	EDS do papel celulósico.	56
Figura 43	Fotografia dos Papéis Sintéticos.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição de algumas tintas comuns no setor gráfico.	10
Tabela 2	Composição das Amostras.	23
Tabela 3	Nomenclatura das amostras.	24
Tabela 4	FRX dos resíduos calcário de Caiacó e Bege Bahia.	28
Tabela 5	Índice de Fluidez dos compósitos e dos polímeros.	30
Tabela 6	Brilho dos filmes compósitos (%).	31
Tabela 7	Brilho das amostras de papel encontradas no mercado (%).	32
Tabela 8	Alvura dos resíduos minerais (%).	33
Tabela 9	Alvura dos filmes compósitos (%).	33
Tabela 10	Brilho das amostras de papel encontradas no mercado (%).	34

1. INTRODUÇÃO

O papel celulósico é um material comum usado há séculos em todo o mundo, seu uso principal é na confecção de cadernos, livros, revistas, jornais, apostilas e documentos ou como folhas avulsas. Seu processo de fabricação envolve árvores, em geral de árvores plantadas, que passam por um processo químico para a retirada das fibras celulósicas. Todavia, dentro de uma conscientização ambiental, o uso dos recursos naturais não estaria enquadrado. Assim uma das formas de amenizar essa situação seria fazendo a reciclagem do papel, dando uma finalidade ao resíduo de papel e evitando a retirada de árvores para o papel branco. Uma outra alternativa seria o papel sintético, que não é formado por fibras celulósicas, mas de uma matriz de polímeros termoplásticos.

O papel sintético, ou polimérico, é um material compósito, na forma de filme, formado por um polímero termoplástico e uma carga na forma de partícula. O papel sintético tem como objetivo substituir o papel convencional ou de ser uma alternativa ao mesmo. Para isso, o papel sintético deve ter características semelhantes às do papel celulósico, como baixo brilho e capacidade de impressão ou escrita. Os benefícios do papel sintético são muitos, principalmente porque esse material alia o conceito de desenvolvimento tecnológico e sustentabilidade ambiental. Ele apresenta características como maior resistência mecânica, impermeabilidade aquosa, maior durabilidade, entre outros. Já na questão de sustentabilidade ambiental o papel sintético tem destaque pelo fato de poder ser confeccionado com resíduo.

Um exemplo de indústria que gera grande quantitativo de resíduos é no setor de rochas ornamentais. Estes resíduos são pedaços menores de rocha sem valor comercial, que são, por vezes, descartados no meio ambiente contaminando rios, córregos e lagos. A busca pela utilização desses resíduos minerais tem sido uma forma de amenizar os danos causados ao meio ambiente, seu uso seria na formação de compósitos, fazendo a mistura desses resíduos em uma matriz polimérica.

Neste trabalho, será estudada a viabilidade técnica da aplicação de resíduo de rochas ornamentais calcárias na formação do papel sintético, buscando a formação de novo produto com a utilização de resíduo mineral. O resíduo de rocha seria para diminuir o brilho característico dos materiais poliméricos aumentando a opacidade, criar

uma superfície irregular semelhante à superfície fibrosa do papel celulósico, melhorar a resistência mecânica e instabilidade térmica. Além disso, contribuir para a mitigação do impacto ambiental causado pelo setor de rochas ornamentais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Papel

2.1.1. Papel Celulósico

A celulose é o principal insumo na fabricação de papel celulósico sendo obtida a partir de fibras de origem vegetal. As formas mais importantes de se obter a celulose são por meio dos processos químicos, onde a madeira em cavacos é cozida em uma solução de produtos químicos, como sulfato ou sulfito, atuando em conjunto com os processos mecânicos, para promover a transformação do cavaco de madeira em uma pasta (JORGE, 1993).

No caso do papel de celulose, a propriedade de printabilidade (impressão) é excelente, inclusive para as tintas à base de água. Esta característica pode ser explicada pela presença de grupamentos hidroxila, altamente hidrofílicos, nas moléculas de celulose que compõem as fibras no papel celulósico (LUZ, 2006). Na Figura 1, visualiza-se uma representação da molécula de celulose, onde observa-se a presença dos grupamentos hidroxila que apresentam interação com a base aquosa. A boa característica na escrita poderia ser explicada pela irregularidade na superfície, em níveis microscópico, ocasionado pelas fibras celulósicas. Isso permite ancorar a escrita com lápis.

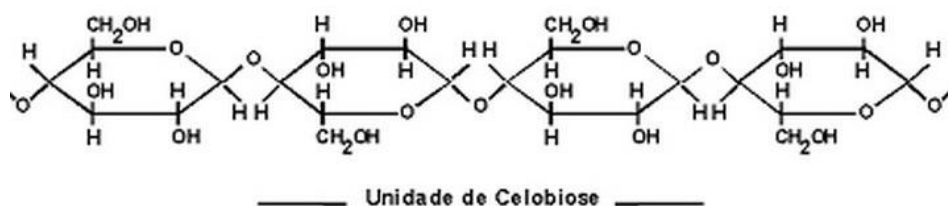


Figura 1: Representação de uma unidade de celulose (LUZ, 2006).

No entanto, apesar de apresentar boas características de impressão e de escrita, o uso do papel celulósico acaba ocasionando problemas ambientais. Como consequência, o aumento da pressão para a resolução dos problemas ambientais vem ocorrendo em três frentes segundo o Ministério de Ciência e Tecnologia e Inovação (2003):

- No mercado, por meio da exigência de produtos que não agridam o meio ambiente;
- Nos processos de produção, pelo uso de tecnologias limpas e/ou pela redução de produtos considerados como nocivos à saúde;
- No suprimento de matérias-primas, pela campanha crescente para a ampliação do uso de aparas de papel reciclado como suprimento de fibras.

Para conduzir o processo de reciclagem do papel utiliza-se grande quantidade de água e produtos químicos, como descreve o Compromisso Empresarial para Reciclagem Papel de Escritório (CEMPRE) em 2012. Ao chegar à fábrica, o papel entra em uma espécie de grande liquidificador que tem a forma de um tanque cilíndrico e um rotor giratório ao fundo. O equipamento desagrega o papel, misturado com água, formando uma pasta de celulose. Uma peneira abaixo do rotor deixa passar impurezas, como fibras, pedaços de papel não desagregado, arames e plástico. Em seguida, são aplicados compostos químicos - água e soda cáustica - para a retirada de tintas. Uma depuração mais fina separa as areias existentes na pasta. Discos refinadores abrem um pouco mais as fibras de celulose, melhorando a ligação entre elas. Finalmente, a pasta é branqueada com compostos de cloro ou peróxido, seguindo para as máquinas de fabricar papel.

O uso do papel reciclado tem sido cada vez mais aceito nas produções formais, como teses e dissertações, como indica a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 14724 2011, que já aceita teses impressas em papel reciclado.

Em um contexto de mudanças e sustentabilidade, o papel sintético apresenta-se como uma boa alternativa para a substituição do papel celulósico, em função do mesmo poder ser constituído de resíduo polimérico, além de ser passível de reciclagem, quando proveniente de polímero virgem. No entanto, o desenvolvimento de sua tecnologia em relação à propriedade de aderência a tintas, que apresentam como solvente a água, deve ser aprimorado.

2.1.2. Papel Polimérico (ou Sintético)

Papel sintético é uma lamina, película, orientada de material termoplástico que pode ser escrita com lápis ou impressa, podendo substituir o papel celulósico em seu uso comum (MALHOTA, 1999; YAMAMOTO, 1973 e AMI,1978). O primeiro papel

sintético denominado Ucar, foi desenvolvido em 1960, pela Union Carbide Co (ALMEIDA, 2002). Este, diferentemente do papel de celulose, não tem sua matéria prima oriunda de recursos naturais restauráveis, sendo constituído por polímeros, em geral poliolefinas. Destas, as mais comuns são o polietileno e polipropileno (HAWLEY, 2002; HUANG, 1995).

Pesquisas têm sido realizadas para melhorar as propriedades desse papel, a fim de tornar viável sua utilização como substituinte ao papel celulósico. Pois este apresenta elevada probabilidade de causar danos ao meio ambiente, considerando a grande quantidade de produtos químicos, necessária para sua produção e a utilização de árvores, principal matéria prima, no seu processo produtivo. Considerando ainda que a proteção aos recursos de madeira natural tem sido cada vez maior (HUANG, 1995). O papel sintético, além de não fazer uso de processo com soluções químicas, apresenta a versatilidade de poder empregar polímeros reciclados como matéria prima, segundo a patente desenvolvida por MANRICH *et al.* (2010).

2.1.3. Características Necessárias ao Papel Polimérico

a) Microvazios

Para que o papel polimérico possa ser aceito e substituir o papel convencional, o mesmo deve possuir características semelhantes ao papel celulósico. Esta exigência tem sido atendida com o resultado parcial da formação de microvazios, ou microcavitação. Esses microvazios permitem que o material tenha uma diminuição na densidade, diminuição do brilho, melhor receptividade a tintas, permitindo uma melhor impressão (HUANG, 1995; TANBA, 1972).

Os microvazios são formados durante o processamento, por meio do estiramento do filme plástico. Esses vazios se formam na interface da matriz e uma partícula em um composto, ou na interface de dois polímeros com baixa miscibilidade, nas blendas (TANBA, 1972; MANRICH *et al.*, 2010). Na Figura 2, baseada OHNO, 1995, pode ser visto um esquema representativo desse sistema, considerando que as partículas e os vazios estão em escala micro ou nanométrica. Nestas dimensões, os microvazios não estariam prejudicando o comportamento mecânico do papel. Outra função dos microvazios seria de se assemelhar a estrutura fibrosa do papel celulósico.

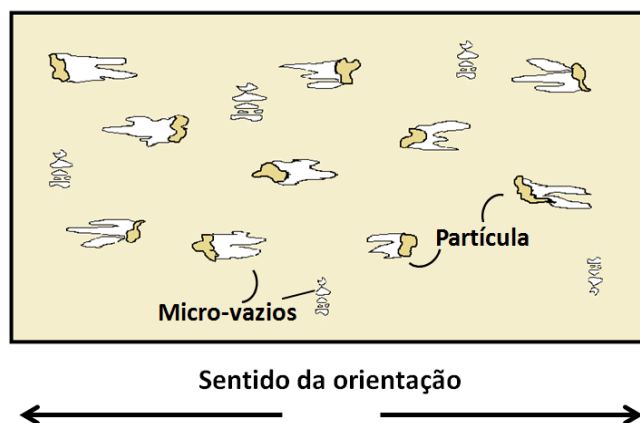


Figura 2: Representação da formação dos microvazios no papel sintético.

b) Composição

Os estudos referentes a este assunto em sua maioria estão contidos em patentes, nas quais cada autor apresenta uma composição e formulação diferente. Esta composição pode variar com relação à matriz polimérica, podendo ser de diferentes poliolefinas, copolímeros ou blendas (mistura de dois polímeros). Essas blendas, por sua vez, apresentam variação com relação a porcentagem dos constituintes, podendo conter de 5 a 50 partes de outro polímero. Em relação às cargas, tais variações ocorrem com a mesma complexidade, podendo conter partículas inorgânicas ou orgânicas, que variam em uma gama de 5 a 65 partes de carga (OHNO, 1995). Em suma, existe uma variação muito grande nas composições, não seguindo um padrão pré-estabelecido.

c) Processamento

O processamento é outro pilar que desempenha um papel fundamental para garantir as características necessárias de um papel sintético. A película polimérica pode ser uniaxialmente ou biaxialmente orientada, mas de preferência que seja nas direções ortogonais, para resultar em uma combinação satisfatória de propriedades mecânicas e físicas (MALHOTA, 1999 e TANBA 1972). Os filmes bi-orientados diferem dos monorientados por sofrerem, no processamento, orientação adicional das moléculas no sentido transversal (AMARAL, 2011). O autor ilustra essa bi-orientação, tanto nos filmes planos, Figura 3, quanto nos filmes tubulares, Figura 4.

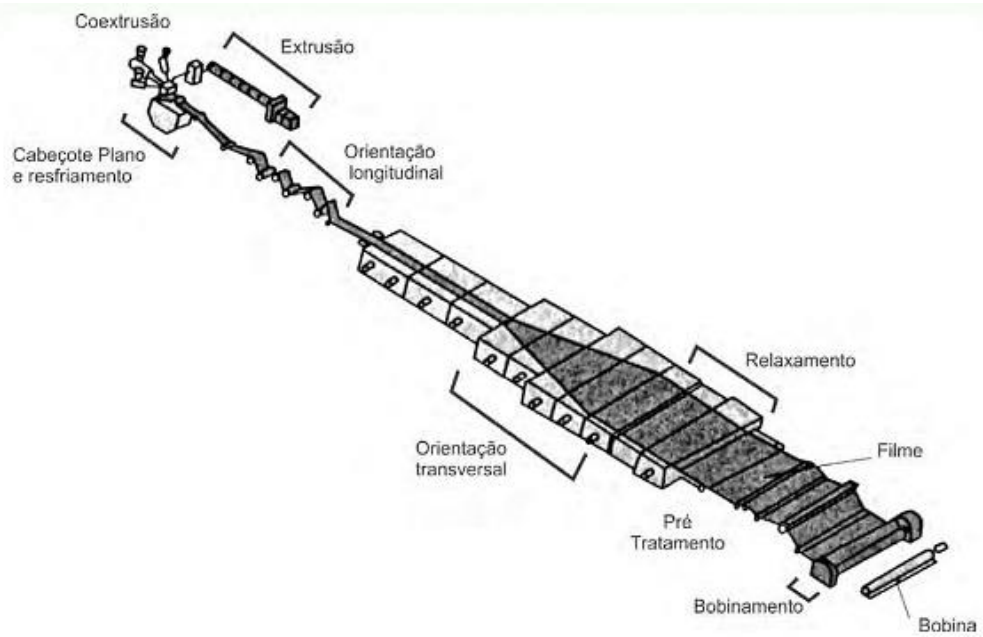


Figura 3: Fabricação de filme bi-orientado pelo processo plano (AMARAL, 2011).

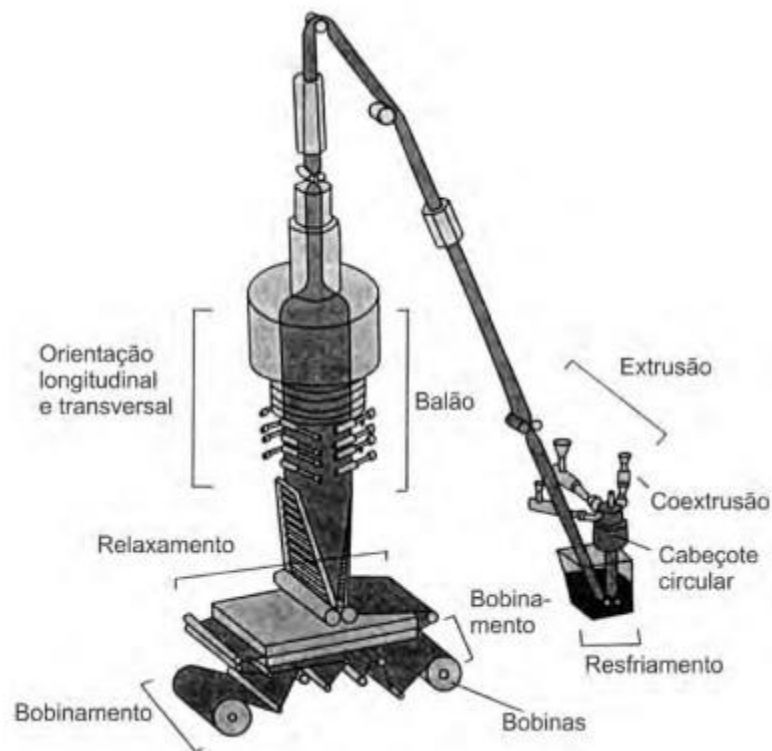


Figura 4: Fabricação de filme bi-orientado pelo processo tubular (AMARAL, 2011).

Na Figura 3, a orientação transversal é obtida com a utilização de ganchos o que não seria o ideal, pois os mesmos provocam marcações nos filmes. Já no processamento tubular indicado na Figura 4, o controle de produção não é simples, devido a muitas variáveis no processo, principalmente em um material compósito.

A literatura registra diferentes formas de processamento e alguns autores empregam um extenso estiramento do filme por meio de um sistema complexo de rolos, onde há um gradiente de temperatura (ECKART, 1996 e HUANG, 1997). A Figura 5, adaptada de HUANG (1997), indica esse gradiente de temperatura, com o resfriamento dos rolos no final do processo, na etapa 12, como indica o diagrama esquemático.

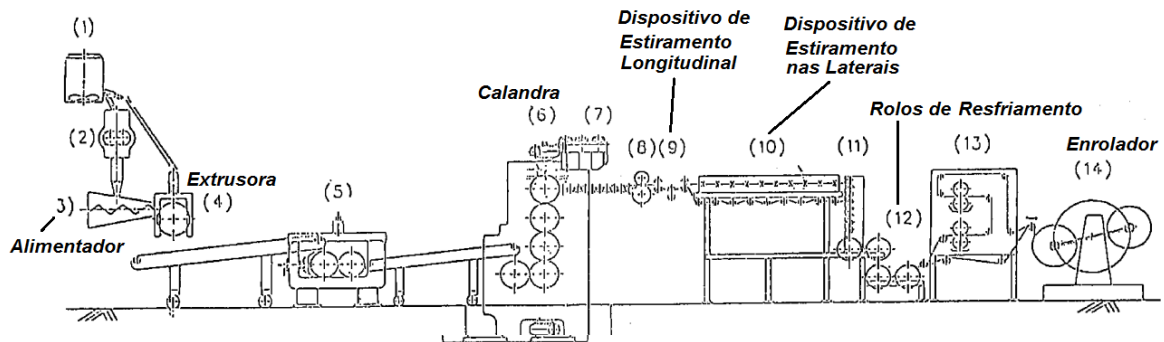


Figura 5: Ilustração do estiramento de filmes plásticos em um sistema de rolos adaptado de HUANG, 2007.

Além do estiramento, estudos indicam a fabricação de filmes com mais de uma camada, (TANBA, 1972; OHNO, 1995; ECKART, 1996; SQUIER, 2004 e MANRICH, 2010). Em geral, as camadas externas são graváveis, onde se procura definir uma estrutura semelhante a do papel celular fibroso. As camadas internas servem como apoio, para auxiliar na estruturação. Essas camadas são obtidas por meio da coextrusão, onde em geral há um sistema com duas ou três extrusoras, ligadas em uma única matriz. Na Figura 6 está representado o esquema de filmes com mais de uma camada. Neste processo há dificuldades no controle de produção e o alto custo dos equipamentos diminuem a viabilidade de fabricação de filmes com mais de uma camada. Desta forma, os filmes unicamadas seriam uma alternativa mais viável tanto para as pesquisas, quanto para a indústria.



Figura 6: Representação das camadas do papel sintético.

d) Receptividade de tintas no papel polimérico

Segundo BARBOSA (2009), o uso de tintas de base aquosa pode trazer benefícios ambientais em relação aos solventes orgânicos. Isso porque as de base aquosa eliminam a necessidade do emprego de solventes para diluição e limpeza dos equipamentos, bem como a geração de resíduos, além de eliminar as emissões atmosféricas de compostos orgânicos voláteis. No entanto, devido às limitações técnicas, a migração para tintas à base de água nem sempre é possível.

Tintas de base aquosa, entretanto, não apresentam boa printabilidade (impressão) com os filmes poliméricos devido ao caráter apolar das poliolefinas. Para as tintas à base de solventes orgânicos ou emulsão aquosa pode ser realizado um tratamento superficial no papel sintético, como a inclusão de partículas de carga inorgânica para obtenção de uma maior printabilidade, além de componentes poliméricos polares ou estirênicos para melhorar a aderência das tintas (MANRICH, 2010). A Tabela 1 apresenta a composição de algumas tintas comuns no setor gráfico, segundo o Guia Técnico Ambiental da Indústria Gráfica (BARBOSA, 2009).

Tabela 1: Composição de algumas tintas comuns no setor gráfico.

Tinta de <i>Offset</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Resinas: ésteres (de colofônia, maleicos ou alquídicos); • Óleos: vegetais à base de hidrocarbonetos alifáticos e minerais refinados; • Pigmentos: orgânicos (amarelo e laranja benzidina, azul ftalocianina, vermelho rubi) e inorgânicos (negro de fumo, dióxido de titânio, sulfato de bário, cromato e molibdato de chumbo); • Secantes: naftenatos e octoanatos de zircônio, manganês e cobalto; • Ceras: à base de polietileno.
Tintas Flexográficas à Base de Água
<ul style="list-style-type: none"> • Resinas: colofônia saponificada, resinas acrílicas e fumáricas; • Pigmentos: orgânicos (amarelo e laranja benzidina, azul ftalocianina, vermelho naftol) e inorgânicos (negro de fumo, dióxido de titânio, sulfato de bário, cromato e molibdato de chumbo) e corantes básicos (rodamina, azul vitória, violeta metil e verde cristal); • Solventes: glicóis, solução de amônia e água; • Ceras: à base de polietileno.
Tintas UV
<ul style="list-style-type: none"> • Oligômeros: epóxi, poliéster e monômeros (solvente reativo); • Pigmentos: orgânicos e inorgânicos.

Fonte: BABOSA (2009)

2.2. Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas por unidades repetitivas ligadas covalentemente e que são provenientes de moléculas menores, tais como: eteno, propeno, buteno, entre outras. Normalmente o grau de polimerização, quantidade de unidades repetitivas, fica acima de 750 (CANEVAROLO, 2006; MANO, 1999). Dentre muitas classificações, os polímeros podem ser classificados em relação à natureza como sintéticos ou naturais. Outra classificação importante é a diferenciação entre homopolímero e copolímero. Os homopolímeros são macromoléculas formadas por apenas um tipo de unidade repetitiva, já os copolímeros apresentam mais de um tipo de unidade repetitiva na sua cadeia (CANEVAROLO, 2006). Quando há uma mistura de dois ou mais polímeros, macromoléculas com estruturas diferentes, o produto final será uma blenda. Estas podem ter uma fase, caso as macromoléculas sejam miscíveis, ou duas ou mais fases, caso não sejam.

Os polímeros de grande utilização no comércio são: Poli(tereftalato de Etila) (PET); Polietileno de Alta Densidade (PEAD); Poli(cloreto de Vinila) (PVC);

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); Polipropileno (PP); Poliestireno (PS) e outros, com código de identificação variando de 1 a 7, respectivamente (COLTRO, 2008). Sendo o PP e o PE de maior destaque, neste trabalho será usado PEAD, considerando a boa disponibilidade no mercado, baixo custo e boas características físicas. Além da boa disponibilidade de ser encontrado na forma reciclada. Assim posteriormente será estudado uma composição com o polímero reciclado, pois já foi comprovado esta possibilidade.

2.2.1. Polietileno (PE)

O polietileno é uma resina de uso comum na indústria polimérica e apresenta uma estrutura química simples, carbono e hidrogênio em uma cadeia alifática $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ (SHACKELFORD, 2005). A utilização de diferentes sistemas catalíticos leva a uma variação nos tamanhos, quantidades e disposição das ramificações, formando diferentes tipos de polietileno (MARTINS, 2011).

Os dois polietilenos mais antigos e importantes são o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) (GUITIÁN, 1995). O PEAD apresenta boa relação de peso e propriedades mecânicas, além de representar a maior parcela do Resíduo Sólido Urbano (RSU), em comparação com outras resinas termoplásticas como o PET, o PVC e o Polipropileno (SPINACÉ, 2005).

2.3. Minerais

As cargas minerais calcárias podem ser oriundas de dois tipos de rochas:

- Sedimentares: essas são assim chamadas por serem constituídas de sedimentos. Esses sedimentos são fragmentos (areia, lama), transportados pelos rios, pelas geleiras e pelo vento e depositadas nos lagos, nas baías ou no fundo dos oceanos. Após o acúmulo e ação de intemperismo ocorre o fenômeno de transformação de sedimento em rocha. Nas rochas, pode-se observar camadas contendo estratos e fósseis (SIMÕES, 2009).
- Metamórficas: essas rochas são formadas em altas temperatura e pressão, que podem modificar as rochas pré-existentes, tornando-as metamórficas (rochas modificadas). A alta temperatura e pressão geram

rochas com maior grau de dureza. O metamorfismo produz novas rochas cuja composição mineral e a textura difere daquela da rocha original. Um exemplo de rocha metamórfica é o mármore. (SIMÕES, 2009).

Os minerais ou seus derivados são utilizados em muitos setores, tais como: nas atividades agrícolas e industriais, na metalurgia, na indústria química, construção civil, indústria polimérica além de todos os materiais que utilizam os minerais como matéria-prima (LUZ, 2005). É possível relacionar o perfil sócio econômico de um país com a utilização dos recursos minerais (FERREIRA, 2012). O consumo de areia e brita, usados na construção civil, tem crescido nos últimos tempos, como indica a Figura 7 (FERREIRA, 2012), indicando uma melhoria na economia do país nos últimos tempos. Isto indica o maior uso dos recursos minerais, como consequência uma maior geração de resíduos, indicando a importância de buscar meios de dar um destino aos resíduos.

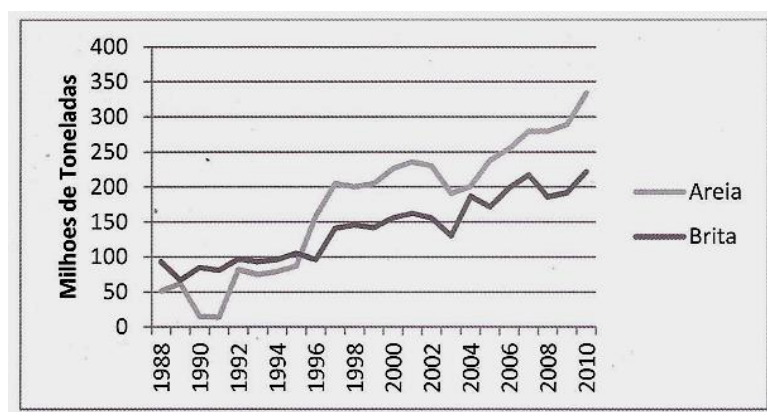


Figura 7: Evolução da produção de agregados.

2.3.1. Rochas Ornamentais

As rochas ornamentais são materiais rochosos naturais que são usadas em revestimento tendo a função estética e de proteção. Segundo um ponto de vista comercial as rochas ornamentais e de revestimento são subdivididas em granitos e mármore (RIBEIRO, 2011). Os granitos são rochas silicáticas e os mármore compreendidos como qualquer rocha carbonática, podendo ser de origem sedimentar ou metamórfica.

Segundo o informe da ABIROCHAS 2014, o valor comercial das rochas tem

tido o melhor crescimento, ocupando posições privilegiadas nos principais produtos de exportação no setor mineral, como está indicado na Figura 8.

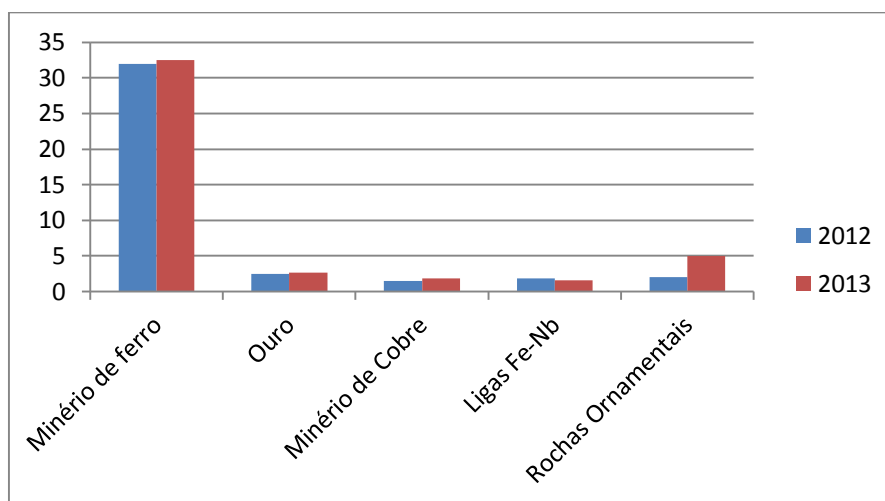


Figura 8: Principais Produtos de Exportação do Setor Mineral Brasileiro em 2012 e 2013, em US\$ bilhão (ABIROCHAS, 2014)

O aumento da utilização de rochas ornamentais leva a um aumento em volume de resíduo que são gerados. Isso porque para que seja possível fazer uso das rochas ornamentais, o material deve passar pela lavra e pelo processo de beneficiamento onde é gerado grande volume de resíduos.

2.4.2. Resíduos de Rochas Ornamentais

Os resíduos de rochas ornamentais são pequenos blocos de rocha com falhas, aparas de corte ou pós do material que não apresentam valor comercial. Sem valor monetário são descartados no meio ambiente sem o devido preparo, representando um problema ambiental. Seus descartes são realizados de forma inadequada, destruindo a paisagem, assoreando rios, córregos e lagos.

A extração é realizada nas pedreiras de onde são retirados grandes blocos de rocha com a utilização de fio diamantado, semelhante a imagem da Figura 9. Esses blocos devem apresentar preferencialmente um formato retangular. Para isso, devem ser eliminadas as irregularidades, excesso de material, deixando o formato desejado, gerando assim resíduo grosseiro, rocha com tamanho relativamente grande.

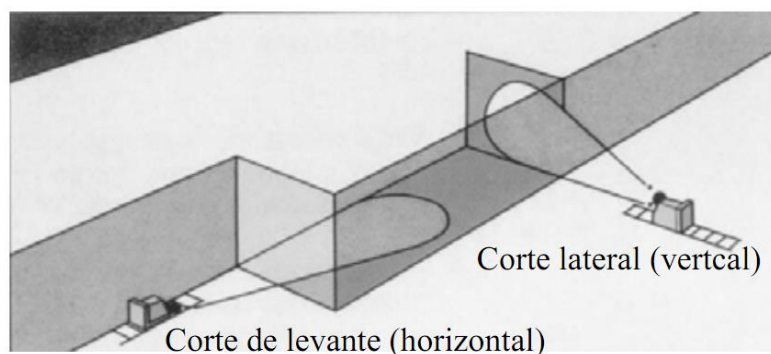


Figura 9: Corte da Rocha com Fio Diamantado (COELHO, 2003).

No processo seguinte, no beneficiamento, os blocos são cortados em chapas, onde se verifica a geração de resíduos finos na forma de lama, em seguida essas placas são resinadas e polidas. Por fim, é realizado corte na placa, seguindo o tamanho da peça que será produzida, como fachada de prédio, bancada de pia, mesa, gerando ainda mais resíduo do material sobressalente.

Neste trabalho será dado um maior foco nos resíduos gerados na lavra, mineração, e beneficiamento de rochas calcárias: uma conhecida comercialmente como Mármore Bege Bahia, extraído em Ourolândia-BA, e a outra como calcário de Caiacó, extraído em Caiacó-RN, considerando o elevado quantitativo destes resíduos que são gerados. Além disso, cada resíduo apresenta uma formação geológica diferente com diferentes formas de beneficiamento. Assim deseja-se gerar dados sobre o melhor resíduo para aplicação no papel sintético.

2.4.2.1. Resíduo do Mármore Bege Bahia

O mármore Bege Bahia é extraído e beneficiado na região de Ourolândia, região centro-norte do Estado da Bahia e corresponde petrograficamente ao calcário não metamórfico. Apresenta esse nome em referência a sua cor e origem. (RIBEIRO *et al*, 2011). A Bahia é uma das maiores produtoras de rocha do Brasil ocupando a terceira posição. Em Ourolândia a produção chega a 100 mil metros quadrados de chapas, ladrilhos e revestimentos em geral, de Mármore Bege Bahia (RIBEIRO *et al*, 2011).

Nas Figuras 10 a 14 é mostrada uma parte da realidade da prática sobre a extração do mármore Bege Bahia. Na Figura 10 pode ser visto uma imagem da retirada

dos grandes blocos das pedreiras. Na Figura 11 os blocos são cortados formando chapas que passam pela etapa seguinte à resinagem e polimento (Figura 12). Os resíduos finos formados durante o processo podem ser vistos na Figura 13 e os resíduos grosseiros na Figura 14.



Figura 10: Extração dos blocos de mármore Bege Bahia das mineradoras (RIBEIRO *et al*, 2011).



Figura 11: Formação das chapas do mármore Bege Bahia a partir dos blocos (RIBEIRO *et al*, 2011).



Figura 12: Resinagem das chapas do mármore Bege Bahia (RIBEIRO *et al*, 2011).



Figura 13: Resíduo na forma de pó descartado no meio ambiente (RIBEIRO *et al*, 2011)



Figura 14: Resíduo grosseiro após o corte das placas descartado no meio ambiente (RIBEIRO *et al*, 2011).

2.4.2.2. Resíduo do Calcário Caiacó - Rio Grande do Norte

O resíduo do calcário da região de Caiacó é oriundo de rochas carbonáticas metamórficas. Sendo metamórficas são mais duras se comparadas com as rochas sedimentares. Devido a esta característica são muito utilizadas no comércio da região na construção civil, onde a dureza é mais exigida.

Segundo RIBEIRO (2012), esse resíduo representa um dos calcários mais importantes da região, pois trata-se de um material extremamente branco, que apresenta alvura em torno de 85%, podendo ser aplicado na indústria de papel celulósico. Existem ainda outros importantes resíduos de calcário na região, como o calcário cinza, que representa um veio do calcário branco, tendo alvura em torno de 55%, que após alguns tratamentos físico-químicos poderia ter aplicabilidade como carga de enchimento na indústria de papel. A classificação cromática das rochas é uma importante classificação, além da alterabilidade (RIBEIRO, 2007). Com relação à degradação ambiental, de forma geral, a situação se assemelharia ao Mármore Bege Bahia.

2.4. Compósitos

Os materiais compósitos são materiais formados por dois ou mais componentes. Esses materiais são heterogêneos, pois formam mais de uma fase, com interface definida, onde cada componente desempenha uma função em nível macroscópico (GIBSON, 1994). O que está em maior porcentagem é a matriz e tem a função de proteger, aglutinar e transferir a tensão que o material recebe para o componente de reforço em menor quantidade. Este, conhecido como carga de reforço, forma a fase descontínua e tem a função estrutural.

O domínio da ciência dos compósitos é de fundamental importância, em função da existência de muitas variáveis a serem analisadas, como por exemplo: valores relativos à porcentagem dos constituintes; geometria dos elementos da fase de reforço; interação das fases; homogeneização, entre outros. O controle do processo deve existir, possibilitando melhoria nas propriedades, tais como: características mecânicas, como rigidez da matriz; resistência ao meio ambiente, intemperismo; maior resistência em altas temperaturas; menor propagação de chama; impermeabilidade gasosa, entre outros.

Os compósitos são utilizados em diferentes setores da indústria tais como: construção civil; automobilística; aeronáutica; aeroespacial e biomédica (LEVY, 2006). Os compósitos podem ser classificados conforme as cargas que os constituem. Estes podem ser classificados como: compósito particulado, compósito reforçado com fibras ou compósito estrutural ou laminados (BOWER, 1992). Os compósitos reforçados com fibra são utilizados em peças de engenharia onde se desejam altas solicitações mecânicas e sua construção e formulações requerem muito estudo, precisão e sofisticação. Estes podem ser de fibras naturais, apresentando baixo custo e boa resistência mecânica (MARTINS, 2012).

2.4.1. Compósito Particulado

Nesse tipo de compósito as partículas são componentes que possuem razão de aspecto (razão entre a maior e menor dimensão) menor que três, segundo FINKLER (2005). Para a maioria desses compostos, a fase particulada é mais rígida do que a matriz. O grau de reforço depende das interações na interface da matriz-partícula. Estas interações por sua vez dependem da superfície de contato da partícula com a matriz. Estas partículas de reforço tendem a conter o movimento da fase de matriz na vizinhança de cada partícula (CASTELLAN, 2000). No caso de matriz polimérica, as cargas particuladas ocupam os espaços vazios existentes entre as macromoléculas, diminuindo a movimentação das mesmas, o que ocasiona, em geral, o aumento da viscosidade, diminuição do índice de fluidez e aumento da rigidez.

3. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da incorporação de dois tipos de resíduos de calcário ornamentais, metamórfico e outro sedimentar. Estes resíduos foram utilizados com duas diferentes granulometrias, menor que 20 μ m e entre 20 e 44 μ m, isso para que fosse possível estudar as diferenças das duas granulometrias. O compósito foi feito em uma matriz de polietileno com dois índices de fluidez diferente para se determinar uma melhor matriz. Foi fixado uma composição de 30% em peso de carga, para melhor avaliar as outras variáveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os resíduos foram selecionados pelas diferentes origens e pela disponibilidade, quantitativo que são gerados e descartados no meio ambiente. Dois polímeros foram escolhidos com diferentes índices de fluidez, para se avaliar quais as influências trazidas ao produto final.

4.1.1. Resíduo de Rochas

a) Calcário Sedimentar

O resíduo de calcário sedimentar usado foi oriundo do corte da rocha conhecida comercialmente como Mármore Bege Bahia da cidade de Ourolândia situada na Bahia, que será chamado de BB.

b) Calcário Metamórfico

O resíduo de calcário metamórfico usado foi oriundo do corte de um calcário ornamental, comercialmente chamado de Calcário Caiacó, oriundo da cidade Caiacó no Rio Grande do Norte, que será chamado de CC.

4.1.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Neste trabalho, foram utilizados dois diferentes tipos de PEAD fabricados pela Rio Pol e cedidos pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Eles apresentam os nomes comerciais EL-60070 e BL 56250, com respectivo valor de Índice de Fluidez (MFI) 7,00 e 25 g/10min.

4.1.3. Amostras de Papel Celulósico e Polimérico

Foram analisadas duas amostras de papel sintético, uma oriunda de São Paulo e outra da Tailândia. Essas amostras foram analisadas no intuito de gerar dados, visto que o assunto referente a papel polimérico, em sua maioria está retido em patentes. Além

disso, foi analisada uma amostra do papel celulósico branco do tipo Ofício A4 de uso comum e três amostras de papel reciclado Ofício A4.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização dos Resíduos

a) Fluorescência de Raio-X (FRX)

A fluorescência de raio-x é uma análise quali-quantitativa baseado na medida de raios-x e foi utilizada para se avaliar a composição química dos resíduos. O equipamento utilizado foi o modelo TPW – 2400 da marca Philips, no CETEM.

b) Difração por Raios-X (DRX)

Foi utilizado o difratômetro de raios-x Bruker–AXS D4 Endeavour, para uma identificação das fases mineralógicas dos resíduos, no CETEM.

c) Britagem

Devido à dureza do calcário de Caiacó, este passou por uma etapa adicional, que foi a britagem, para a diminuição do tamanho das suas partículas; até que todo o material passasse na peneira de 0,149 mm (100#). Já o Mármore Bege Bahia estava na forma pulverizada, em pó, não sendo necessária esta etapa.

d) Classificação Granulométrica

Os dois resíduos passaram por uma classificação granulométrica à úmido com peneiras de 44 μ m (325#) e 20 μ m (635#), onde foram separadas duas frações: uma abaixo de 20 μ m, chamada de 1, e outra entre 44-20 μ m, chamada de 2. Após o peneiramento, o material foi seco em estufa a 80°C. Estes procedimentos foram realizados na usina piloto do CETEM.

4.2.2. Processamento das amostras

As amostras foram homogeneizadas em uma proporção de 30%, em massa, de carga e 70% de polímero, esta porcentagem foi determinada em trabalhos anteriores, onde foram observados boa relação de homogeneização e propriedades. A

homogeneização foi realizada na extrusora de dupla rosca modelo AX 1626, Lab 16 da marca AX Plásticos. A extrusora apresentava seis zonas de temperatura, a primeira, correspondente a zona de alimentação, foi usada uma temperatura de 80°C, da segunda em diante foi aumentando de 10 em 10 °C, indo de 150°C até 190°C na 6ª zona. A extrusão foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos, que se encontra no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). O compósito foi obtido na forma de *pellet* e suas composições estão apresentadas na Tabela 2.

Em seguida foram feitas placas, com uma espessura de 0,5 mm em média, na prensa pneumática Marconi Equipamentos no laboratório do Instituto de Macromoléculas no (IMA). Estas foram feitas com temperatura de 180 °C, para garantir que o material estivesse fundido e 10 descompressões para a eliminação de bolhas. Por fim, as placas passaram por um estiramento a frio diminuindo a espessura, pelo Laminador Fenn, no Laboratório de Processamento Termomecânico-Laminação e Tratamentos Térmicos na COPPE.

Tabela 2: Composição das Amostras.

Amostra	Carga	PEAD	Tamanho estimado
1 BB	Sedimentar	MFI 7	<20µm
2 BB	Sedimentar	MFI 7	44 - 20µm
3 BB	Sedimentar	MFI 25	<20µm
4 BB	Sedimentar	MFI 25	44 - 20µm
5 CC	Metamórfica	MFI 7	<20µm
6 CC	Metamórfica	MFI 7	44 - 20µm
7 CC	Metamórfica	MFI 25	<20µm
8 CC	Metamórfica	MFI 25	44 - 20µm

No processo de laminação a frio, foram gerados filmes com três diferentes espessuras, 0,6 mm, 0,4 mm e 0,2 mm, que foram denominados A, B e C respectivamente. A menor espessura foi determinada pela limitação do equipamento, projetado para laminação de metais. Isso porque os rolos apresentavam limitação nos controles de velocidade e limitações para o alinhamento o que dificultava na sensibilidade ideal para a formação de filmes de materiais termoplásticos. As nomenclaturas das amostras estão mostradas na Tabela 3 e servirão de identificação para os resultados seguintes.

Tabela 3. Nomenclatura das amostras

Sigla	Identificação
BB	Resíduo do Mármore Bege Bahia
CC	Resíduo do Calcário de Caiacó
1	< 20 μ m (635#)
2	20 - 44 μ m (635 – 325#)
7	PEAD com MFI = 7g/10min
25	PEAD com MFI = 25g/10min
A	Espessura de 0,6mm
B	Espessura de 0,4mm
C	Espessura de 0,2mm

Para que fosse possível fazer as análises de brilho e alvura dos resíduos, os pós foram prensados em formato cilíndrico, como pode ser visto na Figura 15, além disso, pode-se observar os aspectos do pó e a coloração.

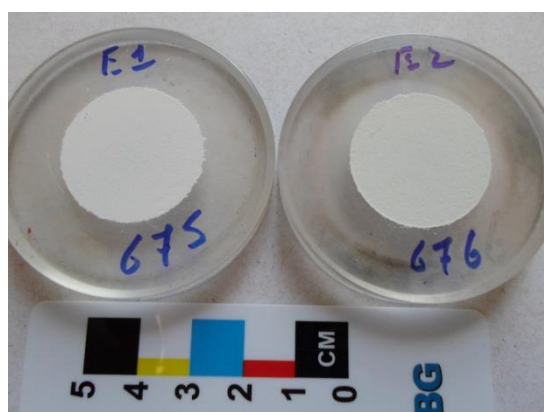


Figura 15: Pós dos resíduos de BB e CC respectivamente.

4.2.3. Caracterização dos Compósitos

4.2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Dispersiva (EDS)

As amostras receberam uma fina camada de prata e analisadas no equipamento Bruker modelo FEI Quanta 400, no CETEM. O aumento e voltagem estão discriminados na parte inferior das imagens. Na Figura 16 pode ser visto o equipamento

que foi utilizado neste trabalho. Como pode ser observado, o equipamento apresenta dois monitores onde pode-se obter a micrografia e o espectro de EDS, simultaneamente.

O espectro de EDS foi realizado no papel polimérico comercial e no papel celulósico para se avaliar as características morfológicas dos mesmos e caracterizar as partículas contidas nestas amostras. Já o MEV foi realizado em todas as amostras de papel.



Figura 16: Foto do Equipamento do MEV e EDS.

4.2.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA ou TG)

Foram realizados ensaios nas amostras de papel polimérico de São Paulo e da Tailândia no equipamento SDT Q 6000 V 20.9 *Build 20* com razão de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio, no INT. Esse ensaio visou determinar a porcentagem de carga nesses filmes compósitos.

4.2.3.4. Calcinação na Mufla

As amostras de papel comercial de papel sintéticos foram calcinados na mufla durante 5 horas a 1010°C para garantir a calcinação, Figura 17. Desta forma foi possível

uma avaliação qualitativa das cargas sendo possível avaliar aspecto quanto a coloração das mesmas. Tal análise foi realizada no CETEM.



Figura 17: Foto da mufla.

4.2.3.5. Índice de Fluidez (MFI)

Os procedimentos para determinação do MFI estão descritos na norma ASTM D 1238-00, que fixa alguns parâmetros, tais como: 2,095 mm de diâmetro interno da matriz; 8 mm de altura; e para PE, peso morto de 2,16 Kg e temperatura de 190°C. O MFI foi determinado no equipamento *Melt Flow Quick Index Ceast* no Laboratório de Polímeros do IMA, para determinar os parâmetros de processabilidade e analisar a influência da carga na fluidez do polímero.

4.2.3.6. Alvura

Uma das características desejadas nos papéis convencionais de celulose é a alvura, referente ao nível de brancura. Para que tal característica seja alcançada é necessária a utilização de aditivos, agregando custo no produto final. Porém, o papel reciclado, que apresenta uma tonalidade mais bege com menor índice de alvura, vem sendo mais aceito no mercado. Desta forma, a avaliação do nível de alvura torna-se uma característica importante na fabricação do papel sintético para que o mesmo seja aceito no mercado. Este ensaio foi realizado no CETEM com o colorímetro portátil *Spectro-Guide Sphere Gloss* da marca BYK-Gardners. Na Figura 18 pode ser vista uma imagem do equipamento utilizado.



Figura 18: Equipamento colorímetro portátil.

4.2.3.7. Brilho

O brilho ou opacidade do material é uma característica importante, pois um papel com brilho não é adequado à leitura, caso o mesmo seja aplicado em livros ou apostilas. Mas no caso de uma aplicação especial como foto ou convite, o brilho passa a ser uma característica desejada. Neste trabalho deseja-se obter um papel sintético com menos brilho. Tal ensaio foi realizado com o mesmo equipamento apresentado na Figura 18.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização dos Resíduos

a) Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de FRX mostrou que ambos os resíduos apresentaram elevado teor de cálcio e magnésio, sendo provavelmente CC um calcário calcítico e BB um calcário calcítico/dolomítico. Os demais elementos não foram representativos para designar uma característica específica da rocha, Tabela 4.

Tabela 4. FRX dos resíduos calcário de Caiacó e Bege Bahia (porcentagem em peso).

AMOSTRA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	*PPC
CC	ND	5,3	0,3	5,1	ND	0,1	47,4	0,17	41,5
BB	0,09	20,7	0,37	1,0	0,1	ND	32,1	0,16	45,5

*PPC: Perda ao fogo

b) Difractometria por Raios-X (DRX)

Nas Figuras 19 e 20 estão apresentados os difratogramas das amostras BB e CC, respectivamente. As análises de FRX e DRX são complementares e servem como identificação para o resíduo mineral. Dessa forma, os resultados estão em concordância, pois foi identificado o mineral moscovita que engloba o alumínio, a sílica e o ferro. Além disso, observou-se com maior intensidade os picos de calcita e dolomita, que corroboram os altos teores de cálcio e magnésio observados na FRX.

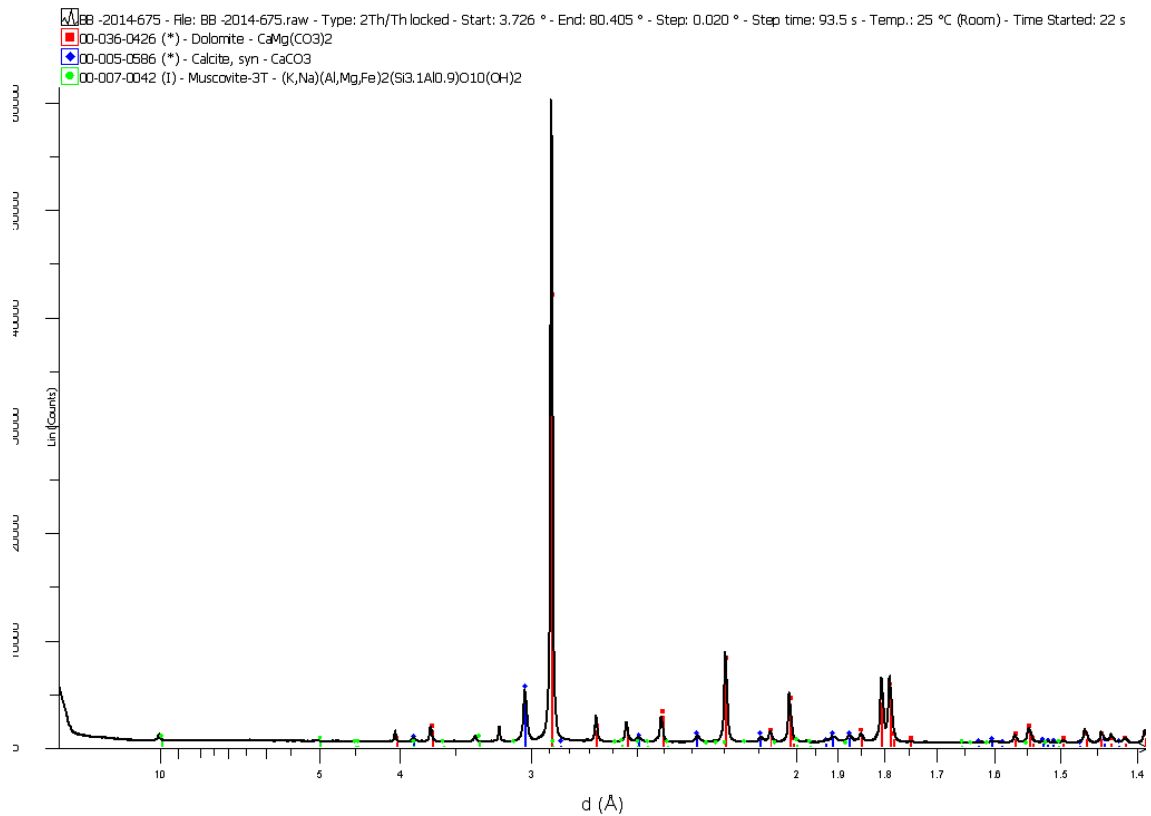


Figura 19: DRX dos resíduos calcário de Bege Bahia.

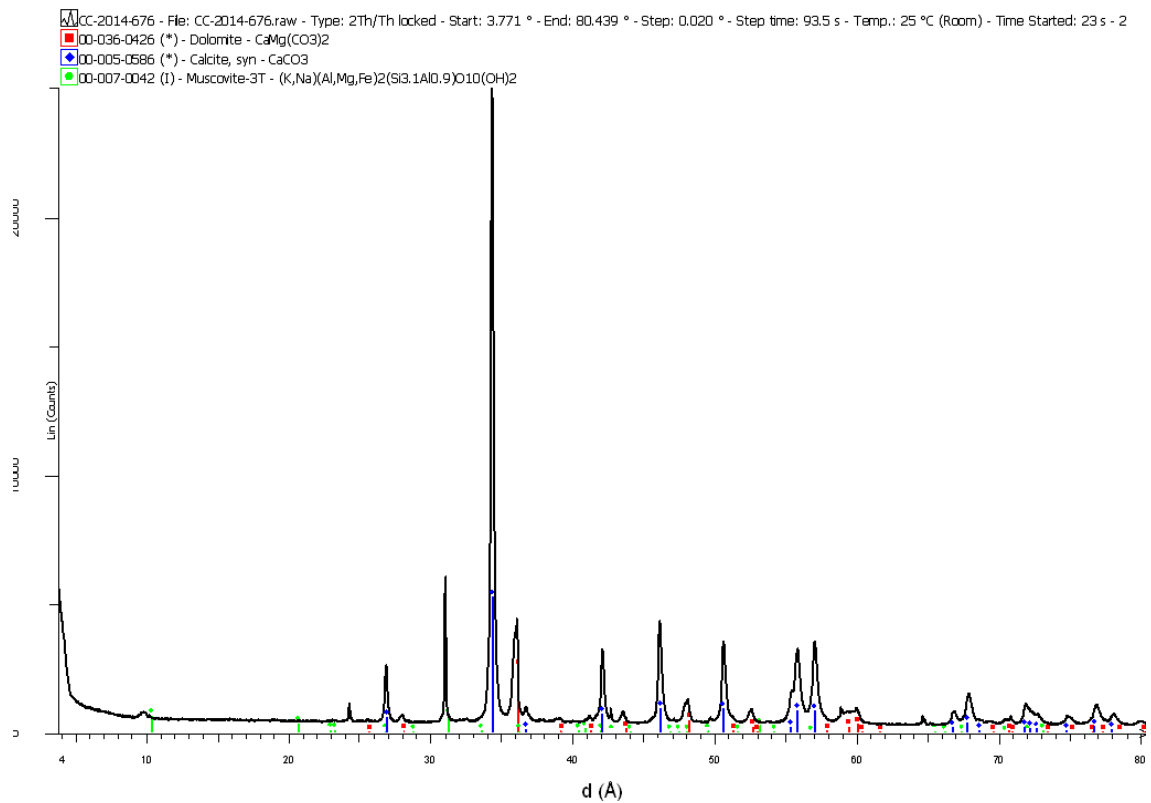


Figura 20: DRX dos resíduos calcário de Caiacó.

5.2. Caracterização do Compósito

5.2.1. Índice de Fluidez (MFI)

Foi realizado a medição do MFI dos polímeros virgens EL-60070 e BL 56250, resultando em valores de 6,5 e 26,55 g/10min, respectivamente. Tais valores estariam próximos daqueles especificados pelos fabricantes que seriam de 7 e 25 g/10min, respectivamente. Na Tabela 5 estão os valores do MFI medidos em todas as composições, realizado em triplicata. Na primeira linha da Tabela estão os valores das composições dos compósitos utilizando o polímero com o PEAD designado, pelo fabricante, com MFI 7 g/10min e na segunda com MFI 25 g/10min. Em todos os casos houve diminuição da fluidez com a adição de 30% em peso do resíduo. Analisando os resultados pelo tamanho de partícula observa-se que as partículas maiores, denominadas por 2 (20-44 μ m), o efeito da diminuição da fluidez foi ainda mais acentuado, exceto na composição 25_BB_2, onde houve aumento da fluidez. O entendimento da influência das partículas no comportamento do fluido é importante para os parâmetros de processabilidade.

Tabela 5. Índice de Fluidez dos compósitos e dos polímeros.

	AMOSTRA	MFI (Medido) g/10min	AMOSTRA	MFI (Medido) g/10min	AMOSTRA	MFI (Medido) g/10min	MFI (Fabricante) g/10min
I	7 BB_1	5,60	7 CC_1	5,30	PE 7	6,50	7
	7 BB_2	5,00	7 CC_2	2,05			
II	25 BB_1	22,20	25 CC_1	22,15	PE 25	26,55	25
	25 BB_2	23,40	25 CC_2	20,95			

5.2.2. Brilho

Foram feitas medições do brilho nas amostras que passaram pelo processamento de laminação a frio. Os resultados do brilho estão dispostos na Tabela 6. O brilho das amostras laminadas seria influenciado pelo estiramento e pelo acabamento da superfície dos cilindros de laminação. Em todas as composições o comportamento foi o mesmo: houve diminuição do brilho à medida que o filme sofreu estiramento, de A para C. Isso poderia ser explicado pela possível formação de microvazios criados no material, que

foi confirmada por meio do MEV. A formação das micro cavidades estaria criando uma irregularidade, em nível microscópico, diminuindo o brilho.

Em relação à influência da carga, em média as composições com o resíduo CC (calcário metamórfico de Caiacó), apresentaram valores menores se comparados com o resíduo de BB (Bege Bahia). Já em relação ao tamanho de partículas, as composições com partículas maiores (2), apresentaram valores menores de brilho se comparado com a mesma composição e partículas menores (1). Por fim, com relação à variação do PEAD não se observou um comportamento regular, repetitivo.

Tabela 6. Brilho dos filmes compósitos (%).

BB	BRILHO (°)	CC	BRILHO (°)
7 BB_1_A	35,57	7 CC_1_A	32,37
7 BB_1_B	22,00	7 CC_1_B	13,90
7 BB_1_C	6,80	7 CC_1_C	6,37
7 BB_2_A	30,77	7 CC_2_A	16,90
7 BB_2_B	22,57	7 CC_2_B	7,10
7 BB_2_C	8,07	7 CC_2_C	6,70
25 BB_1_A	30,00	25 CC_1_A	25,73
25 BB_1_B	21,37	25 CC_1_B	14,73
25 BB_1_C	9,07	25 CC_1_C	7,10
25 BB_2_A	15,83	25 CC_2_A	24,00
25 BB_2_B	14,23	25 CC_2_B	8,77
25 BB_2_C	11,03	25 CC_2_C	6,60

Onde: **BB**: resíduo Bege Bahia; **CC**: resíduo Calcário Caiacó; **1**: tamanho de partícula < 20 µm; **2**: 20-44 µm; **A**: 0,6mm de espessura; **B**: 0,4 mm de espessura e **C**: 0,2 mm de espessura.

Na Tabela 7, estão os resultados desta mesma análise feita em papéis de celulose de uso comum branco, do tipo reciclado e dos papéis sintéticos do comércio. Como os papéis celulósicos reciclados, apresentavam aspectos diferentes, foram feitas análises em amostras de três marcas diferentes. Os valores de brilho para os papéis sintéticos, foram diferentes, 7,3% e 2,57% para o papel de São Paulo e da Tailândia, respectivamente. O baixo valor para o papel sintético da Tailândia poderia ser explicado em conjunto com o resultado do TGA e MEV, que indicam elevada porcentagem carga,

resultando em uma superfície mais rugosa. Já o papel de São Paulo apresentou baixa porcentagem de carga. Os papéis celulósicos apresentaram baixo valor de brilho, ficando entre 4,03 e 2,87%. Os baixos valores de brilho indicam um material mais opaco sendo isso atribuído a uma superfície fibrosa e irregular.

Comparando os valores de brilho das amostras dos filmes compósitos produzidos com os materiais de mercado (Tabela 6 e Tabela 7), os filmes que sofreram maior estiramento, C, e que apresentaram valores na ordem de 6 ou 7 estariam enquadrados dentro da margem de valores dos materiais de mercado, para os papeis sintéticos. Mas, se comparado com os papéis celulósicos, estes valores estariam altos. Uma das formas de melhorar este aspecto, ou seja, diminuir o brilho seria causar um maior estiramento no filme, através da diminuição da espessura e, ou, aumentar a porcentagem de carga, para resultar em aumento da irregularidade da superfície do filme.

Tabela 7. Brilho das amostras de papel encontradas no mercado (%).

Amostra de comparação	BRILHO (°)
Papel Celulósico Branco	4,03
Papel Celulósico Reciclado 1	4,17
Papel Celulósico Reciclado 2	3,87
Papel Celulósico Reciclado 3	2,87
Papel sintético São Paulo	7,30
Papel sintético Tailândia	2,57

5.2.3. Alvura

As cargas utilizadas nos papéis, celulósicos ou sintéticos, influenciam na coloração do produto final; em alguns casos as cargas têm como principal função a pigmentação. Desta forma, foi analisada a alvura dos resíduos minerais. Na Tabela 8, observa-se que os resíduos apresentaram altos índices de alvura, estando acima de 90% em todas as composições, sendo ideal para a aplicação na formulação dos papeis sintéticos. Analisando os resultados pelo tamanho de partículas, houve uma pequena variação no valor de alvura, as partículas maiores (2) estariam com valores superiores se comparado com as menores partículas (1) para os dois resíduos, mas no caso do resíduo CC, essa variação foi um pouco mais acentuada, observando-se valores em torno de

92% para as partículas menores que 20 μ m e cerca de 95% para as partículas entre 20-44 μ m.

Tabela 8. Alvura dos resíduos minerais (%).

Resíduo	Alvura
BB_1	92,59
BB_2	92,89
CC_1	92,37
CC_2	94,59

Os valores de alvura dos filmes compósitos estão apresentados na Tabela 9, onde pode ser visto o aumento dos valores à medida que o filme foi sendo estirado, de A para C. Este comportamento pode ser explicado com o auxílio do MEV, que mostra que à medida que o filme foi estirado, as partículas eram trazidas para a superfície. Em relação à influência dos resíduos na alvura dos materiais houve somente pequenas variações, em geral estiveram na mesma grandeza para os dois resíduos. O melhor valor obtido com o resíduo BB foi de 85,23% de alvura na composição 25 BB_2_C e para o resíduo CC foi de 85,20% de alvura para a composição 25 CC_2_C.

Tabela 9. Alvura dos filmes compósitos (%).

BB	ALVURA	CC	ALVURA
7 BB_1_A	77,25	7 CC_1_A	73,86
7 BB_1_B	81,49	7 CC_1_B	77,90
7 BB_1_C	83,59	7 CC_1_C	80,01
7 BB_2_A	77,15	7 CC_2_A	77,96
7 BB_2_B	81,48	7 CC_2_B	80,64
7 BB_2_C	84,33	7 CC_2_C	82,47
25 BB_1_A	77,34	25 CC_1_A	74,80
25 BB_1_B	81,00	25 CC_1_B	78,47
25 BB_1_C	83,23	25 CC_1_C	80,93
25 BB_2_A	77,68	25 CC_2_A	78,92
25 BB_2_B	82,68	25 CC_2_B	83,59
25 BB_2_C	85,23	25 CC_2_C	85,20

O papel celulósico branco apresentou elevado índice de alvura, com valor de 92,21 %, podendo ser atribuído a carga de carbonato de cálcio utilizado na composição. Já no papel celulósico reciclado, os valores variaram nas diferentes amostras, cerca de 83% a cerca de 90% na amostra com maior valor. Os papéis sintéticos apresentaram também elevado índice de alvura, cerca de 96% na amostra nacional de São Paulo e cerca de 91% na amostra internacional da Tailândia.

A alvura dos materiais gerados nesse trabalho, comparadas com os papéis sintéticos de mercado e o papel celulósico branco, Tabela 10, estaria com valores inferiores, mas se comparada com os papéis reciclados, estariam enquadrados com o que é consumido no mercado.

Tabela 10. Brilho das amostras de papel encontradas no mercado (%).

Amostra de comparação	ALVURA
Papel Celulósico Branco	92,21
Papel Celulósico Reciclado 1	82,68
Papel Celulósico Reciclado 2	89,84
Papel Celulósico Reciclado 3	87,92
Papel sintético São Paulo	96,20
Papel sintético Tailândia	91,19

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – com o Resíduo Bege Bahia

Nas Figuras de 21 a 24 podem ser observados os resultados de MEV para as composições com o resíduo mineral Bege Bahia. Nas figuras estão presentes quatro imagens com a mesma ampliação (400x), onde P refere-se à placa prensada e as demais A, B e C são referentes às imagens realizadas nas amostras estiradas.

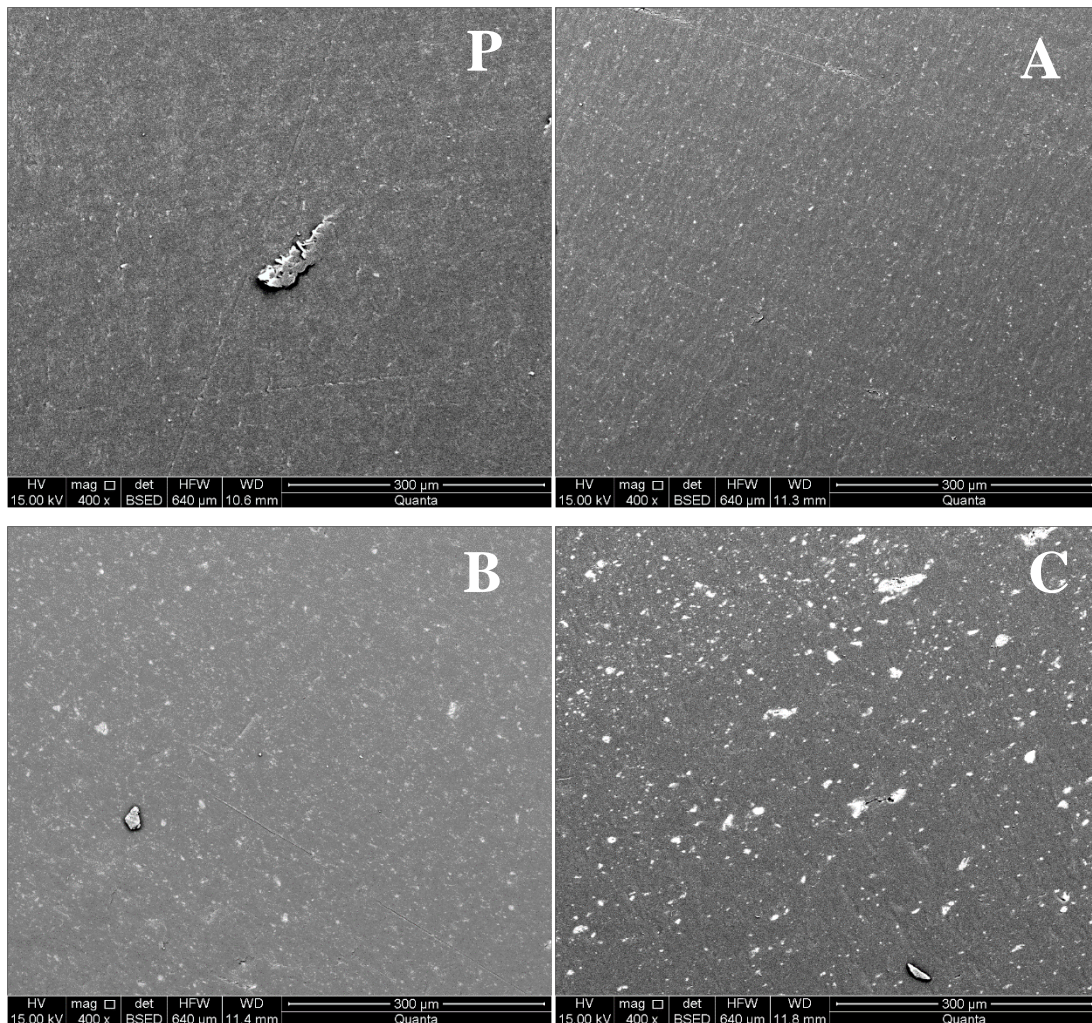


Figura 21: Resíduo Bege Bahia/PEAD,7 g/10min/menor que 20 μ m (7_BB_1).

Nas quatro imagens, a diferença entre elas está no estiramento (espessura) de cada um dos filmes. A composição permaneceu a mesma, porém, na imagem C as partículas estão mais disponibilizadas na superfície, em relação às anteriores, pois provavelmente as partículas que estavam no meio do filme foram expostas na para a superfície à medida que o filme sofreu o estiramento. Na Figura 22 são apresentados os resultados do MEV do compósito contendo resíduo BB com tamanho de partícula maior (2), mas o comportamento se repetiu. Na imagem C as partículas estão mais presentes na superfície devido ao estiramento do polímero. O mesmo fato se observa nos MEVs apresentados nas Figuras 23 e 24, onde houve alteração do polímero.

Tal comportamento explicaria o aumento dos valores de alvura a medida que o filme foi sendo estirado, ou seja, os valores de alvura do compósito aumentam, à

medida que o estiramento aumenta, chegando-se a valores em torno de 85%, uma vez que o mineral é mais exposto, chegando-se próximo ao valor da alvura do mineral puro, que seria em torno de 92%. Da mesma forma, houve diminuição do brilho à medida que as partículas estavam mais presentes na superfície. Estas partículas estariam criando uma superfície mais irregular.

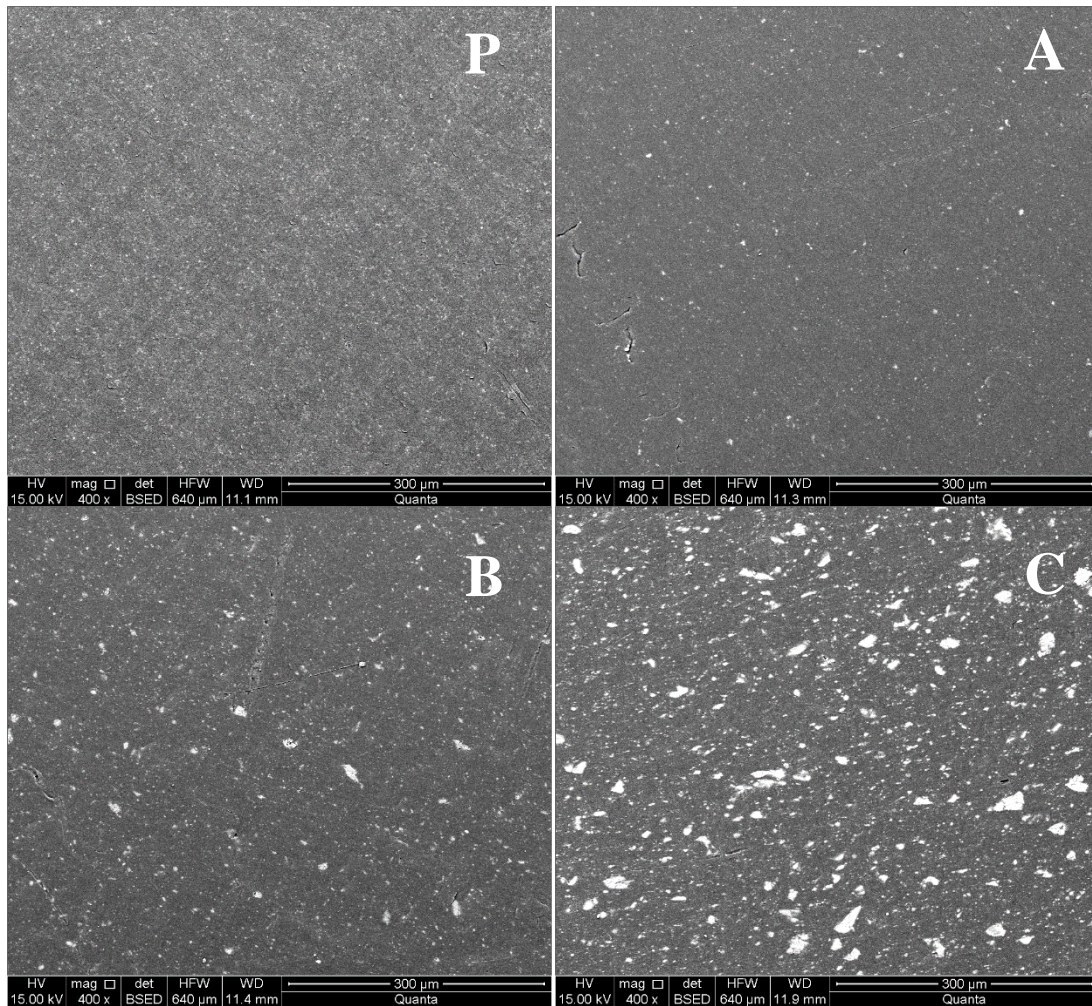


Figura 22: Resíduo Bege Bahia/PEAD, 7 g/10min/entre 20 e 44 μm (7_BB_2).

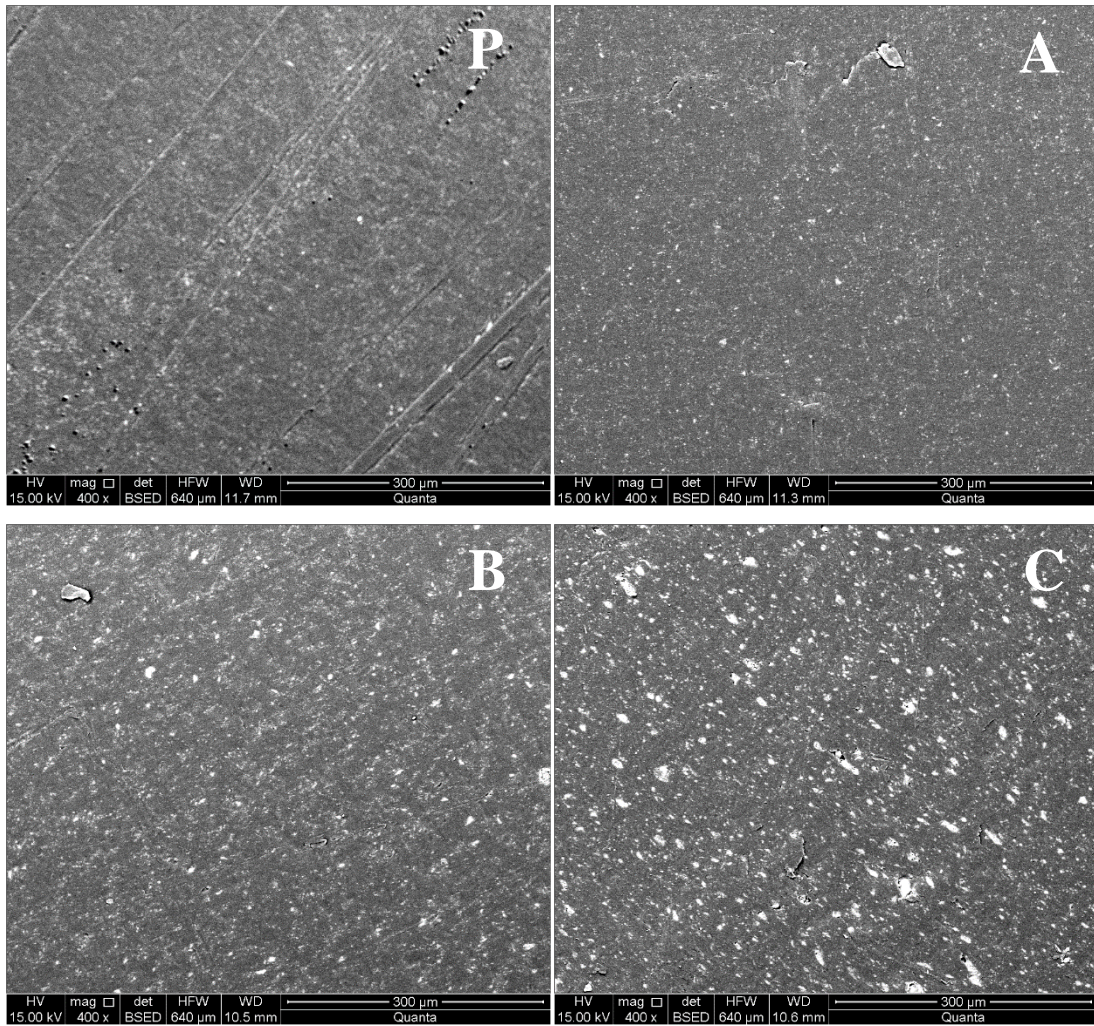


Figura 23: Resíduo Bege Bahia/PEAD, 25 g/10min/menor que 20μm (25_BB_1).

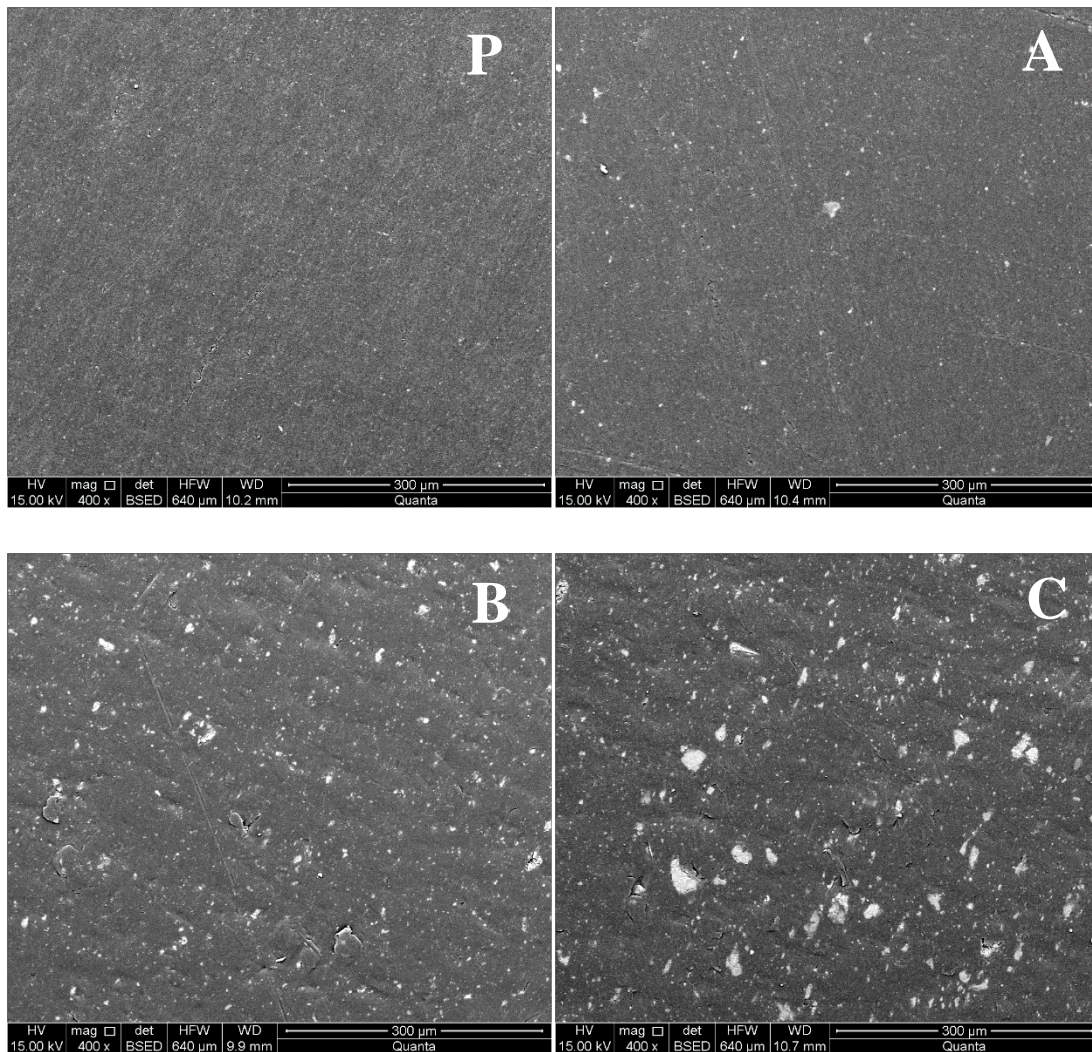


Figura 24: Resíduo Bege Bahia/PEAD, 25 g/10min/ entre 20 e 44 μ (25_BB_2).

5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – com o Resíduo de Caiacó

Na composição com o resíduo de calcário de Caiacó, Figura 25 a 28, foi observado o mesmo comportamento que das composições com o resíduo Bege Bahia. As partículas estavam mais disponibilizadas na superfície à medida que o filme foi sendo estirado. A força do estiramento é capaz de orientar a disposição do mineral na matriz polimérica, expondo-o com mais facilidade, interferindo nos valores de alvura e brilho.

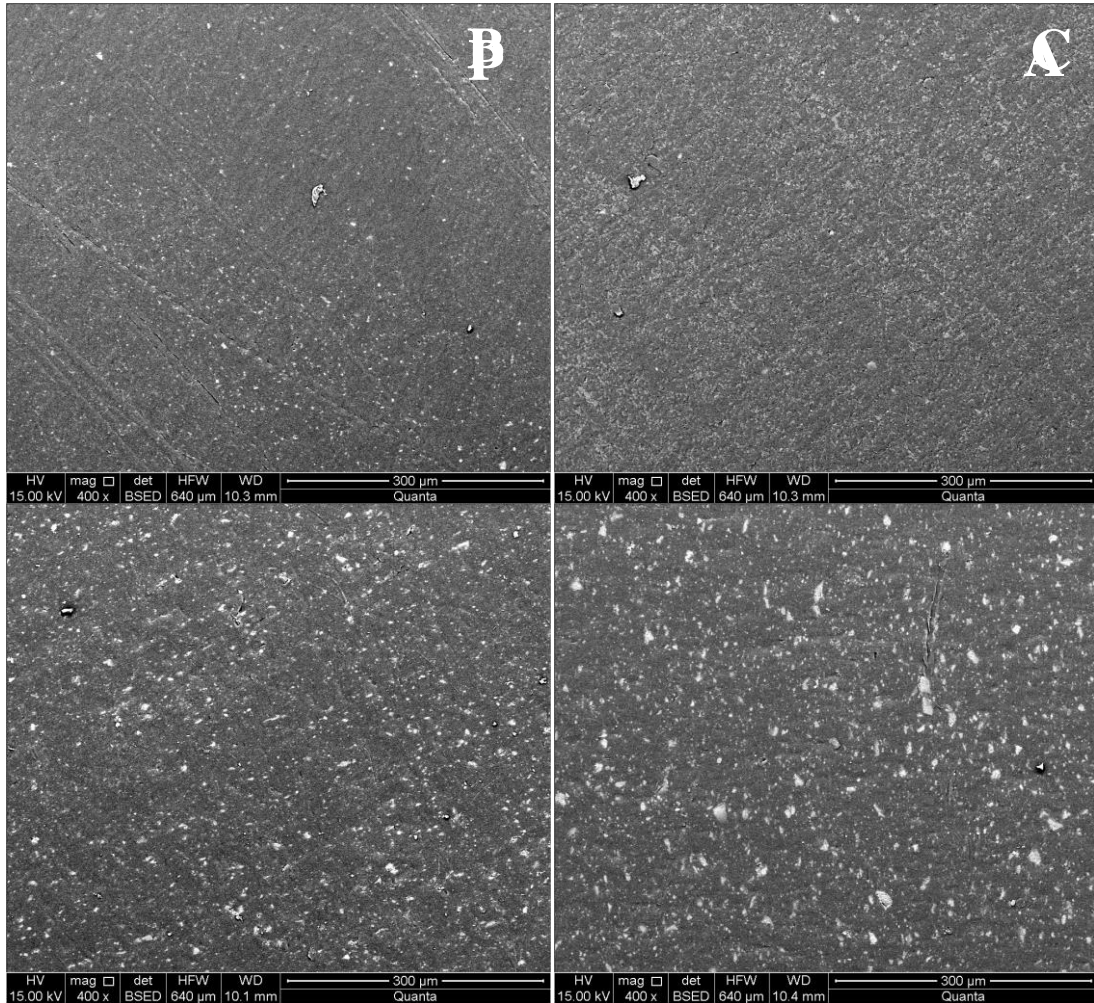


Figura 25: Resíduo de Caiacó/PEAD, 7 g/10min/ menor que 20µm (7_CC_1).

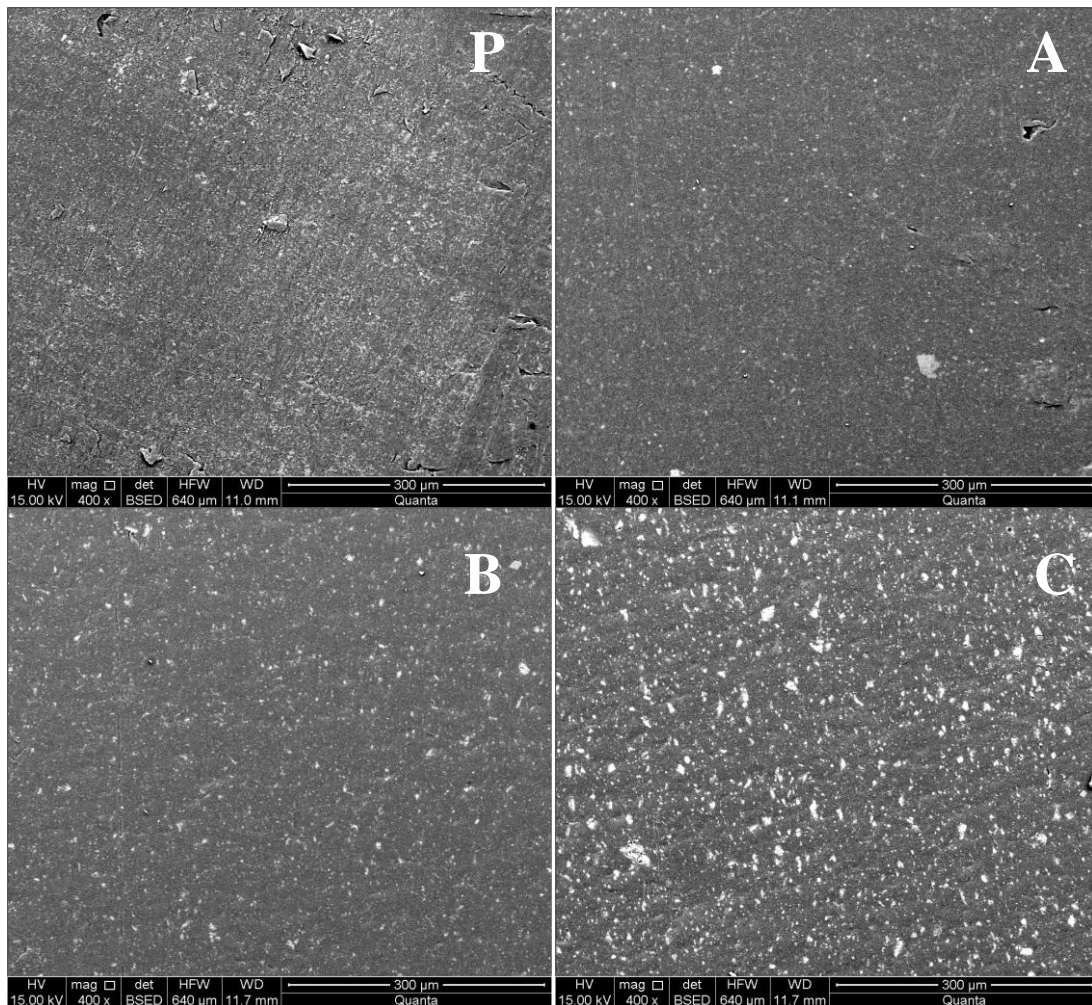


Figura 26: Resíduo de Caiacó/PEAD, 25 g/10min/ menor que 20μm (25_CC_1).

A diferença maior na comparação entre os dois resíduos estaria nas composições com as partículas maiores, 20 μm e 44 μm . Nestas composições, as partículas estavam mais aglomeradas (Figuras 27 B e C e 28 B e C) e pontuais em relação às composições com partículas menores. Em relação à influência da matriz polimérica, não foi observado um comportamento regular.

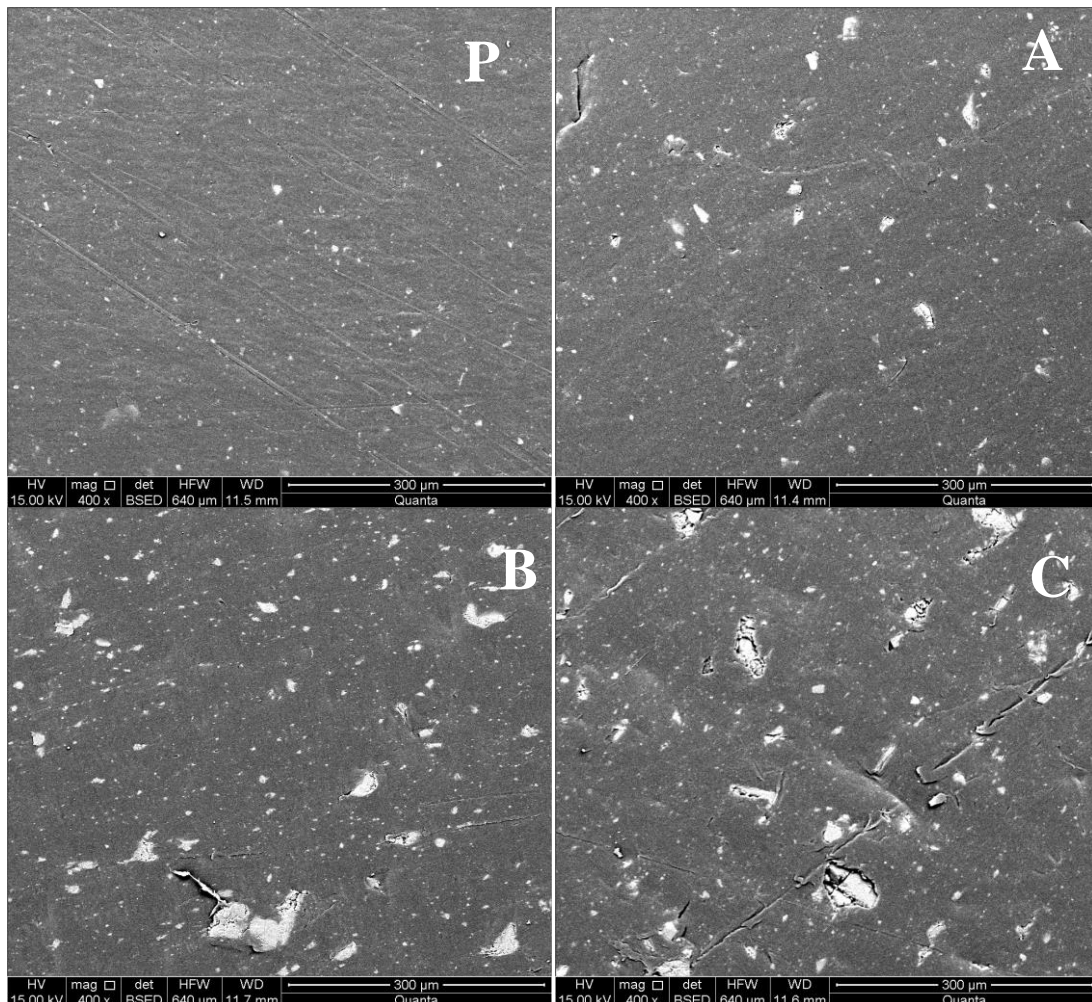


Figura 27: Resíduo de Caiacó/PEAD, 7 g/10min/ entre 20 e 44 μm (7_CC_2).

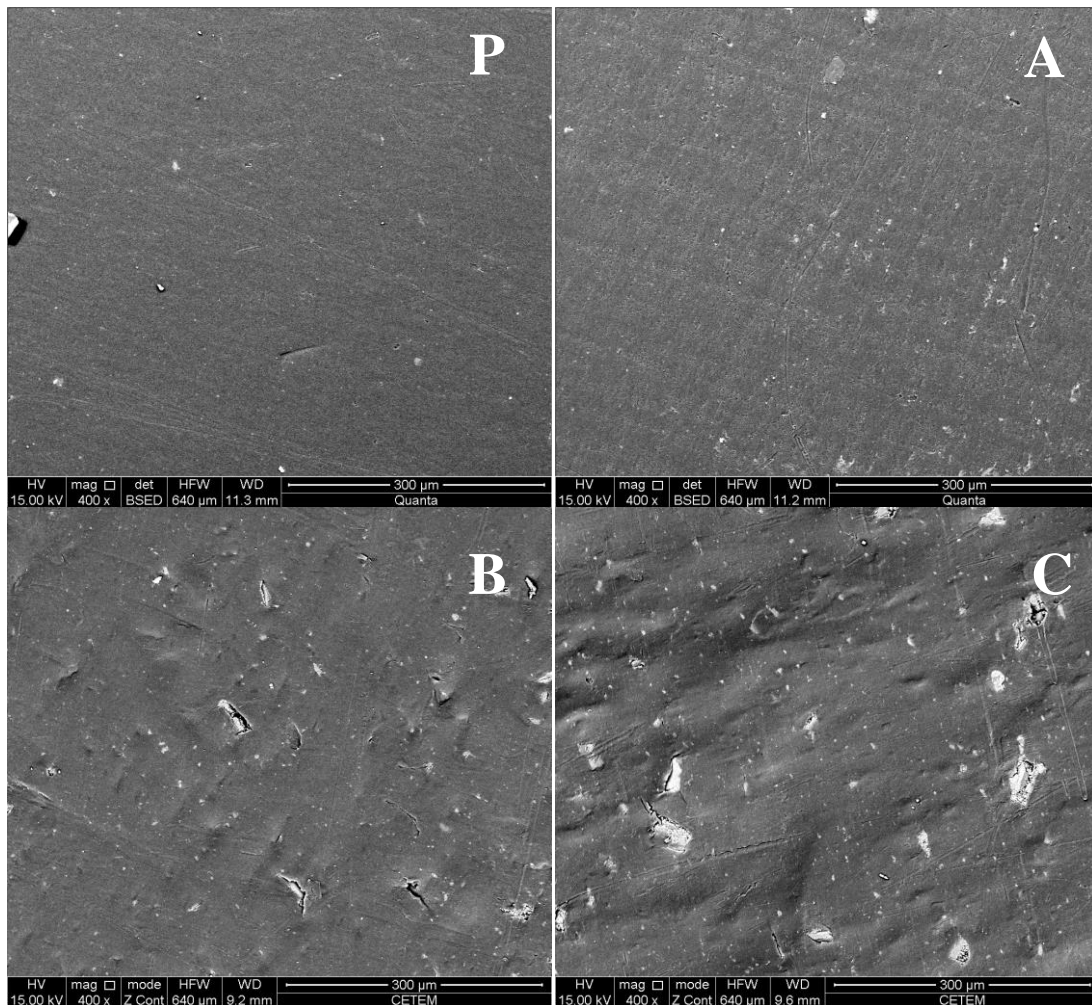


Figura 28: Resíduo de Caiacó/PEAD, 25 g/10min/ entre 20 e 44 μm (25_CC_2).

5.2.6. Microcavitação nos Filmes Compósitos

De forma geral, houve formação de microcavidade em todas as composições, na interface da matriz com a carga. Essas microcavidades ocorreram de três formas principais. Nas Figuras 29, 30 e 31, é possível observar exemplos dessas diferentes microcavidades.

Na Figura 29 se observa uma microcavidade formada pela aglomeração de partículas, um defeito pontual de homogeneização. No entorno do aglomerado de partícula é possível observar partículas menores, que estavam melhores dispersas na matriz.

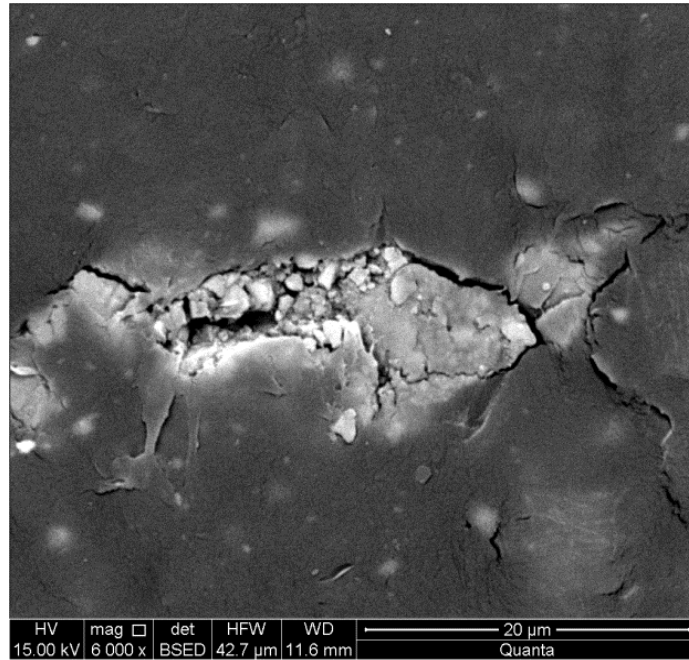


Figura 29: Formação de microcavidade pelo aglomerado de partículas.

Na Figura 30, houve formação da microcavidade pelas tensões aplicadas no filme. No momento da aplicação e transferência de tensão no filme, da matriz para a partícula, essa transferência de tensão não foi bem sucedida, praticamente nula, deformando a matriz. A seta vermelha está indicando o sentido de aplicação de forças.

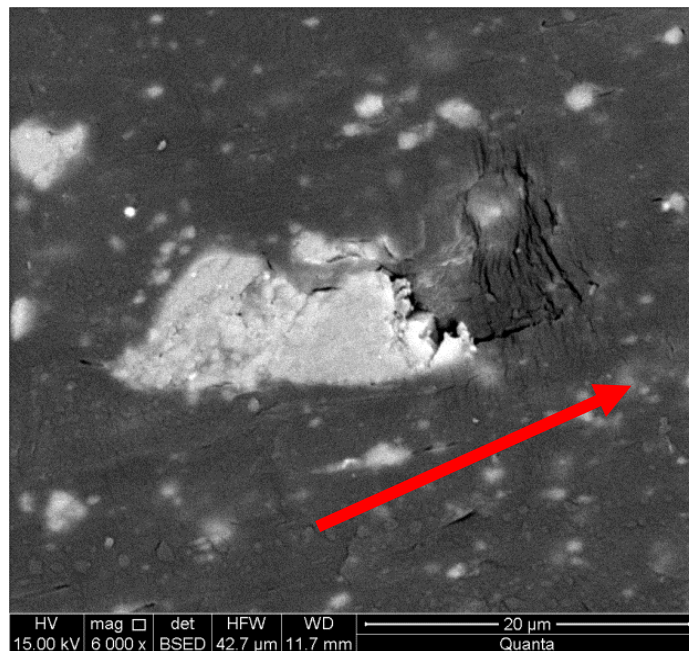


Figura 30: Formação de microcavidade por deformação da matriz

Por fim, ocorreu microcavidade por falta de aderência da carga com a matriz polimérica, Figura 31. Em alguns casos houve a retirada da partícula. Segundo Yamamoto *et al.* (1973), esse efeito seria como se a partícula estivessem se desprendendo da matriz. Apesar da menor aderência com a matriz polimérica e a retirada da partícula este efeito ainda será desejado, pelo fato de formar uma irregularidade na superfície, diminuindo o brilho, uma característica da matriz polimérica.

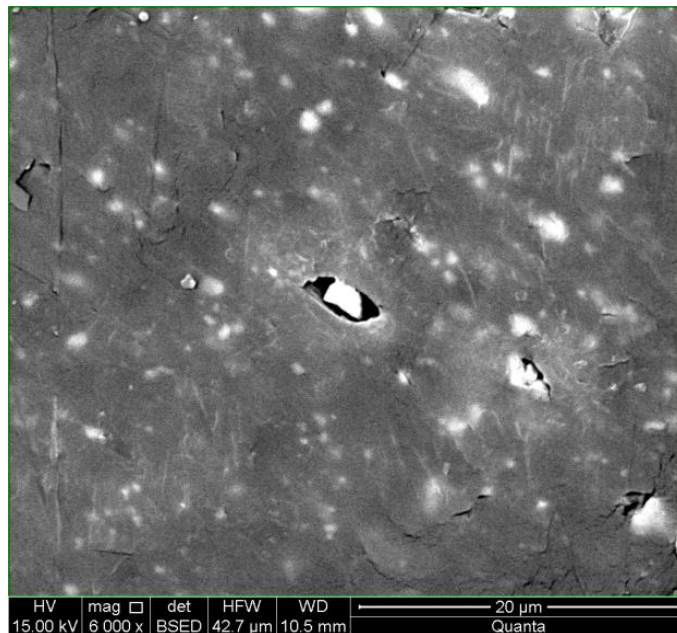


Figura 31: Formação de microcavidade por não aderência da carga com a matriz

5.2.7. Aspecto Visual dos Filmes Compósitos

As amostras não apresentaram diferença de aspecto ou coloração com alteração do polímero. As mudanças foram nas alterações do resíduo e estiramento do filme. Sendo assim nas Figuras 32 e 33 estão as fotografias de filmes compósitos produzidos, com o resíduo BB e CC respectivamente. Na fotografia estão separadas três amostras A, B e C, fazendo referência ao estiramento. Na Figura 32, a amostra A apresenta uma coloração mais bege e à medida que foi estirada houve variação na tonalidade da amostra, as amostras foram ficando mais claras, corroborando com os resultados de alvura. Na Figura 33, com o resíduo CC, a amostra já apresentou tonalidade mais clara se comparada com a anterior da mesma forma, houve um clareamento na tonalidade, como já indicava o teste de alvura.

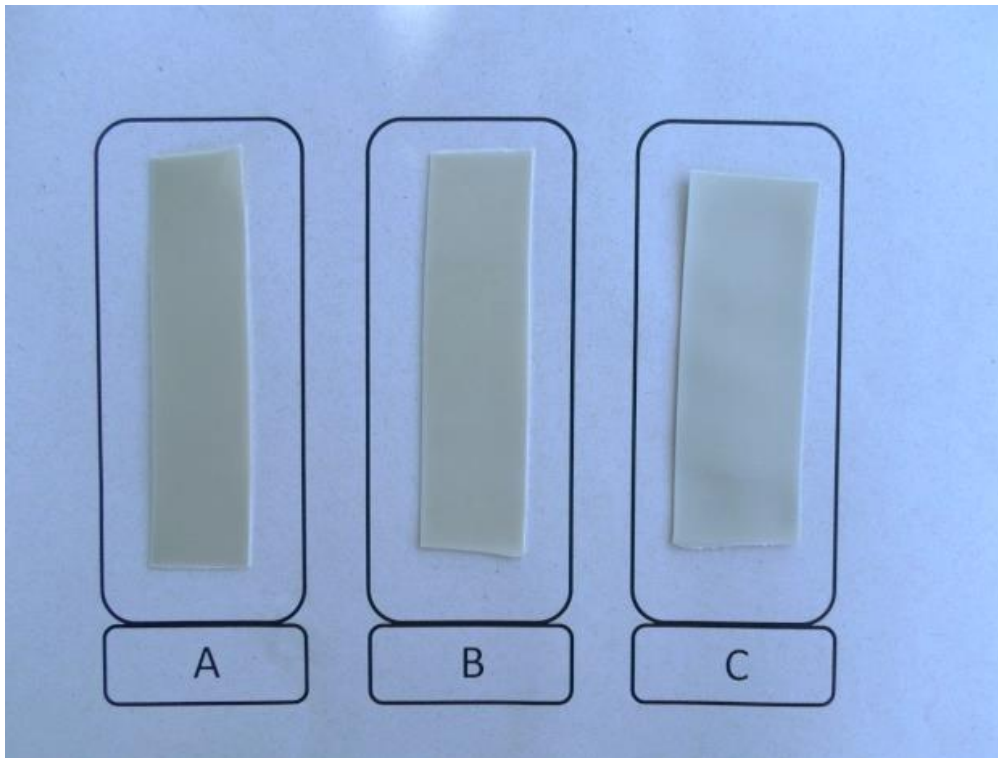


Figura 32: Fotografia das amostras de filme compósito com o resíduo BB

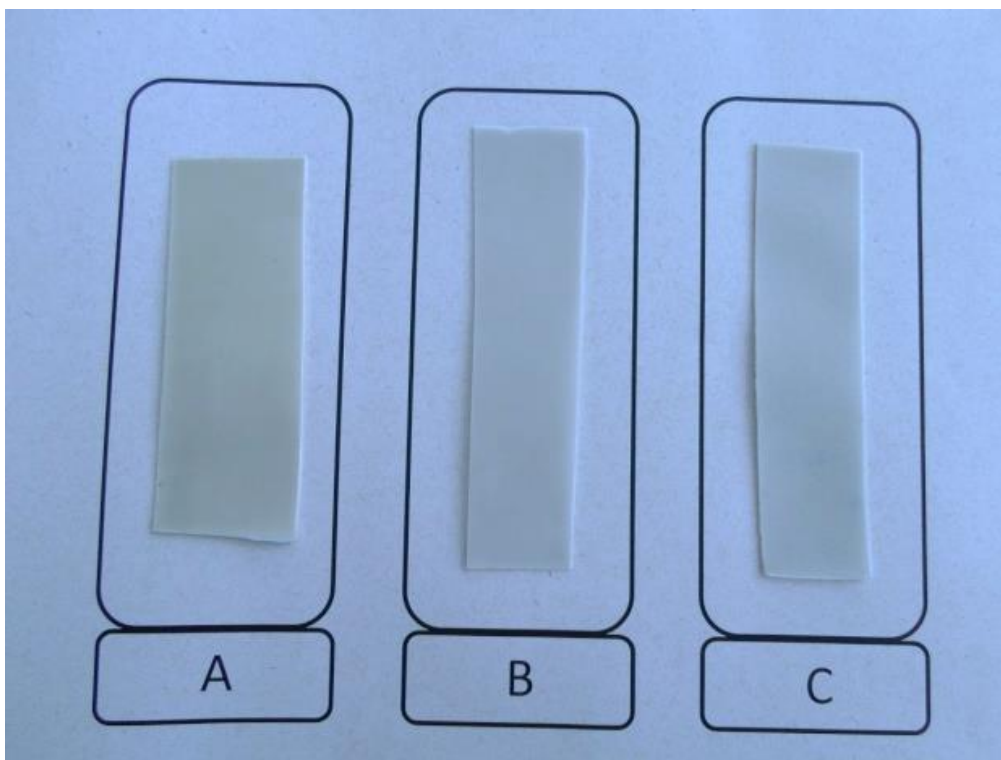


Figura 33: Fotografia das amostras de filme compósito com o resíduo CC

5.3. Caracterização dos Papéis do Comércio

Foram realizadas caracterizações nos papéis encontrados no comércio (papel polimérico de São Paulo, Tailândia e papel de celulose A4), principalmente, para determinação da composição e teor dos compostos inorgânicos utilizados nessas formulações.

5.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA) no Papel Sintético de São Paulo

Por meio da Figura 34 é possível observar uma variação de massa ocorrendo em torno de 150°C, podendo ser referente a um aditivo. Em seguida, em torno de 450°C houve uma queda acentuada na curva, podendo ser atribuída a degradação de uma fase polimérica. Outro evento térmico, de menor proporção, ocorreu em torno de 650°C, podendo ser atribuído a algum aditivo ou uma impureza. Por fim, a curva se manteve constante a partir de 700°C, sem variação de massa, mostrando uma massa residual de aproximadamente 6%, sendo esta, provavelmente, correspondente à carga inorgânica.

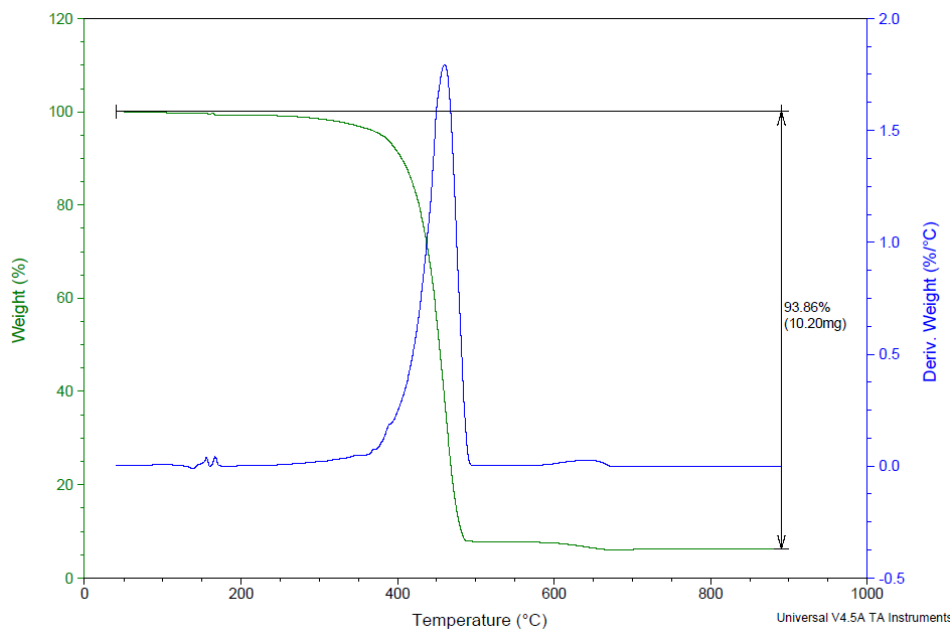


Figura 34: TGA do papel sintético de São Paulo.

5.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA) no Papel Sintético da Tailândia

Os resultados indicam que houve uma pequena variação de massa em torno de 135 °C, Figura 35. As curvas do TGA em conjunto com a DTA indicam dois eventos, o primeiro em torno de 475°C e o segundo em torno de 750°C. Esses picos podem ser atribuídos à decomposição do polímero e da carga, respectivamente. A curva de decomposição foi típica do carbonato de cálcio, com volatilização do dióxido de carbono e resíduo de óxido de cálcio. Sendo um carbonato de cálcio, o cálculo do resíduo deve ser feito através do cálculo estequiométrico, seguindo a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono. Os resultados finais da análise térmica indicaram um teor, em massa, de 25,50 % de polímero e 74,50 % de carga inorgânica, tratando-se do carbonato de cálcio.

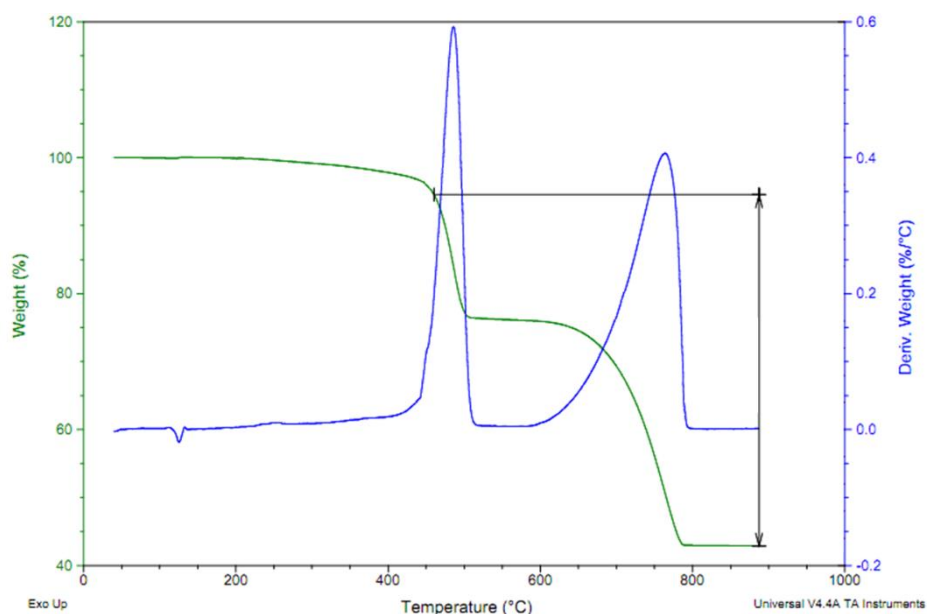


Figura 35: TGA do papel sintético da Tailândia.

5.3.3. Calcinação das Amostras de Papel Sintético

As amostras de papel sintético foram calcinadas para que fosse possível observar o teor (%) da carga inorgânica nos papéis. Na Figura 36 (a) estão apresentados dois cadinhos com amostra do papel sintético da Tailândia e de São Paulo, respectivamente, antes de serem calcinados. Na Figura 36 (b) estão apresentados os cadinhos, ainda incandescentes, após serem retirados da mufla. No primeiro cadinho é possível observar

um sólido branco, inteiriço, como é confirmado na Figura 36 (c). O sólido basicamente ficou intacto após a retirada do polímero, permanecendo com a forma do papel. Já no segundo cadinho (Figura 36-b), o material residual foi um pó amarelado.

Por meio dos dados das massas iniciais e finais, antes e depois da calcinação, foi calculada novamente a porcentagem de massa, que está em concordância com os valores encontrados pela TGA, 76,57% em peso de massa para o papel da Tailândia e 5,2% de resíduo para o papel de São Paulo. Uma das principais diferenças da queima nos dois processos, estaria no fato de que no TGA a atmosfera é inerte e pela mufla o sólido queima em contato com o ar, atmosfera oxidativa.

Observa-se que o teor de carga mineral é extremamente alta, cerca de 77% nesse tipo de papel, diferente do teor aplicado nesse trabalho. Tal fato está relacionado com o tipo de carga mineral, uma vez que o papel sintético da Tailândia utilizou um carbonato de cálcio puro, facilitando o processamento com a matriz polimérica. No caso dos resíduos em estudo, por mais que sejam carbonatos de cálcio, os mesmos não são puros, apresentam materiais residuais do corte e do beneficiamento, como sílica e ferro, que podem dificultar o processamento do compósito, devido ao aumento da dureza. Dessa forma, os compósitos gerados apresentarão um teor menor em massa de carga inorgânica.

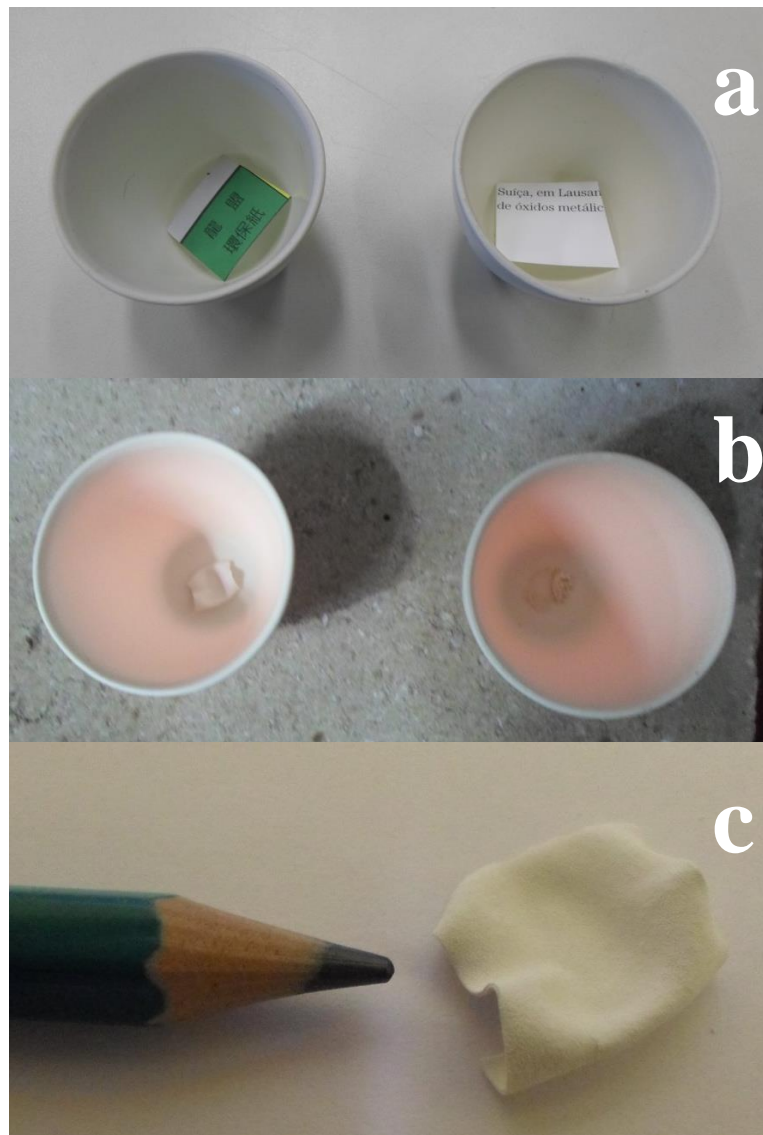


Figura 36: Calcinação dos papéis sintéticos.

5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrômetro de Dispersão de Energia

5.3.4.1. Papéis Sintéticos

Na Figura 37, são apresentadas três imagens do papel sintético nacional, identificadas como I, II e III, onde o aumento foi de 400, 1.600 e 6.000 vezes, respectivamente. Nas imagens I e II, da Figura 37, é possível observar partículas uniformemente distribuídas em toda a superfície do filme, medindo em torno de $1\mu\text{m}$. No entanto, observa-se na imagem III da Figura 37 que as partículas estão mais

agregadas, e que possivelmente essa agregação afeta na redução do brilho, aumenta a alvura e favorecerá a absorção de tintas.

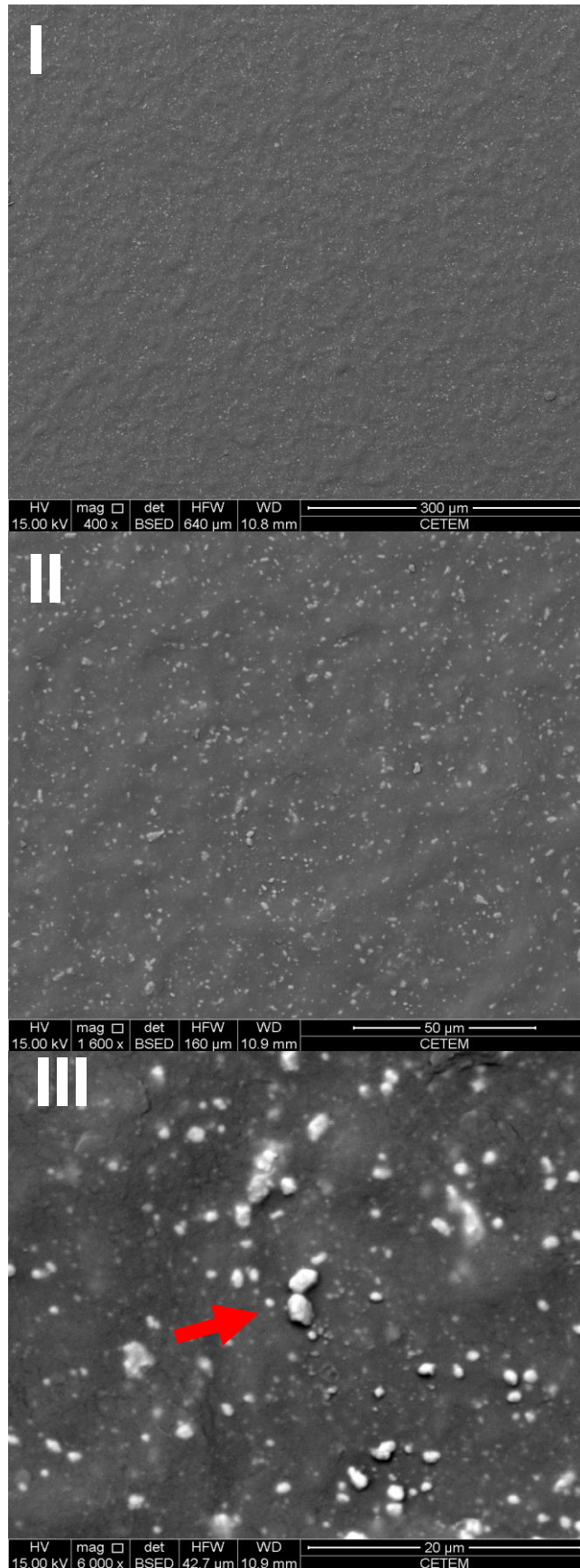


Figura 37: MEV do papel sintético de São Paulo.

As partículas deste papel foram analisadas por Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS), acoplado ao MEV. Os elementos químicos encontrados foram variados, como indicado na Figura 38, observando-se potássio, sódio, bário, flúor e zinco. A prata é proveniente da preparação da amostra para análise. Como os elementos apresentaram-se variados não foi possível sugerir uma carga específica, mas talvez uma mistura de carbonatos, caulim e ou feldspatos.

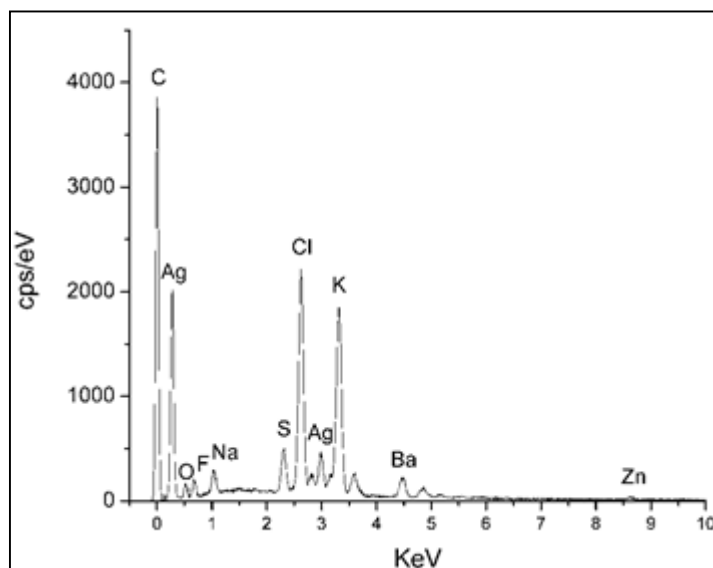


Figura 38: EDS do papel sintético de São Paulo.

De forma semelhante, na Figura 39 encontram-se três imagens, todas provenientes do papel sintético da Tailândia. Nas imagens, é possível a visualização de uma superfície irregular e uma maior quantidade de carga, se comparado com a amostra anterior. Estando em concordância com a TGA e a calcinação, onde indicam entorno de 75% de massa em peso de carga. Na Figura 39-II, estão indicados por setas uma parte do filme aplainado, podendo sugerir que o filme passou por calandras, cilindros, durante o processo de fabricação. Por fim na Figura 39-III, se observa, indicado pela seta, a massa polimérica que estaria aglomerando a carga. A imagem mostra a massa polimérica inserida no aglomerado de partículas e apesar de pouco representativa em porcentagem de massa, estaria conseguindo aglomerar toda quantidade de carga. Isto poderia sugerir um polímero com alto índice de fluidez, menos viscoso. Pois, caso não fosse, haveria dificuldade de se inserir no aglomerado.

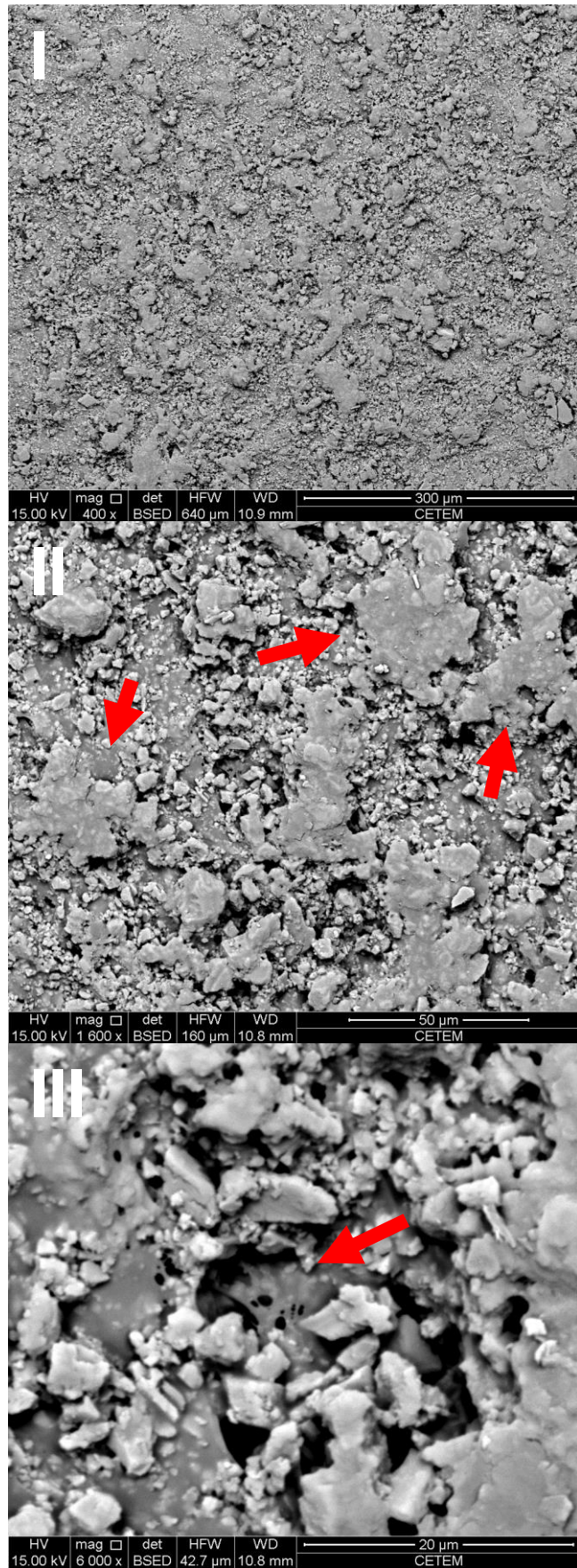


Figura 39: MEV do papel sintético da Tailândia.

A carga do papel da Tailândia foi analisada por EDS, como na amostra anterior. O resultado se encontra na Figura 40. A análise indica somente pico de cálcio e oxigênio, corroborando a presença do carbonato de cálcio, o que está em concordância com a curva do TGA, que indica uma curva característica desta amostra, e também com a calcinação que apresentou um sólido branco residual.

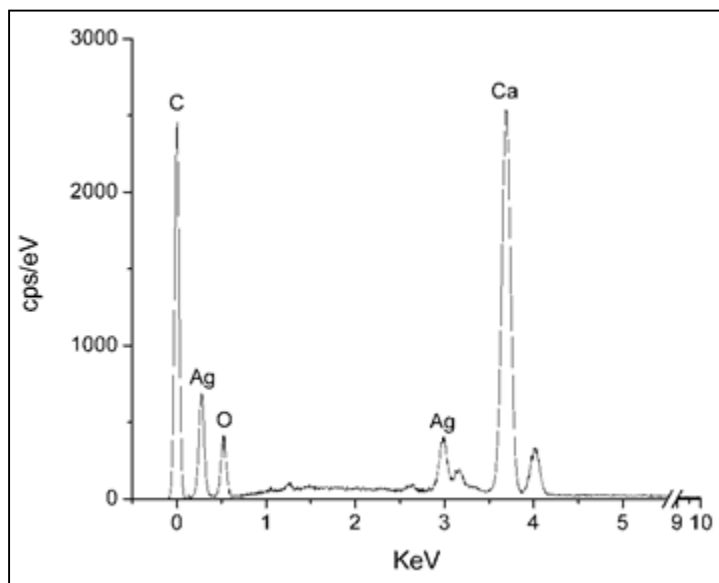


Figura 40:EDS do papel sintético da Tailândia.

5.3.4.2. Papel celulósico

Na Figura 41 visualiza-se a disposição das fibras celulósicas formando o papel. Na Figura 41-I, é possível a observação de uma superfície aplainada, devido ao processo de laminação realizada na produção deste produto. Na segunda imagem, Figura 41-II, é possível a observar a presença de uma dispersão da carga mineral entre as fibras celulósicas.

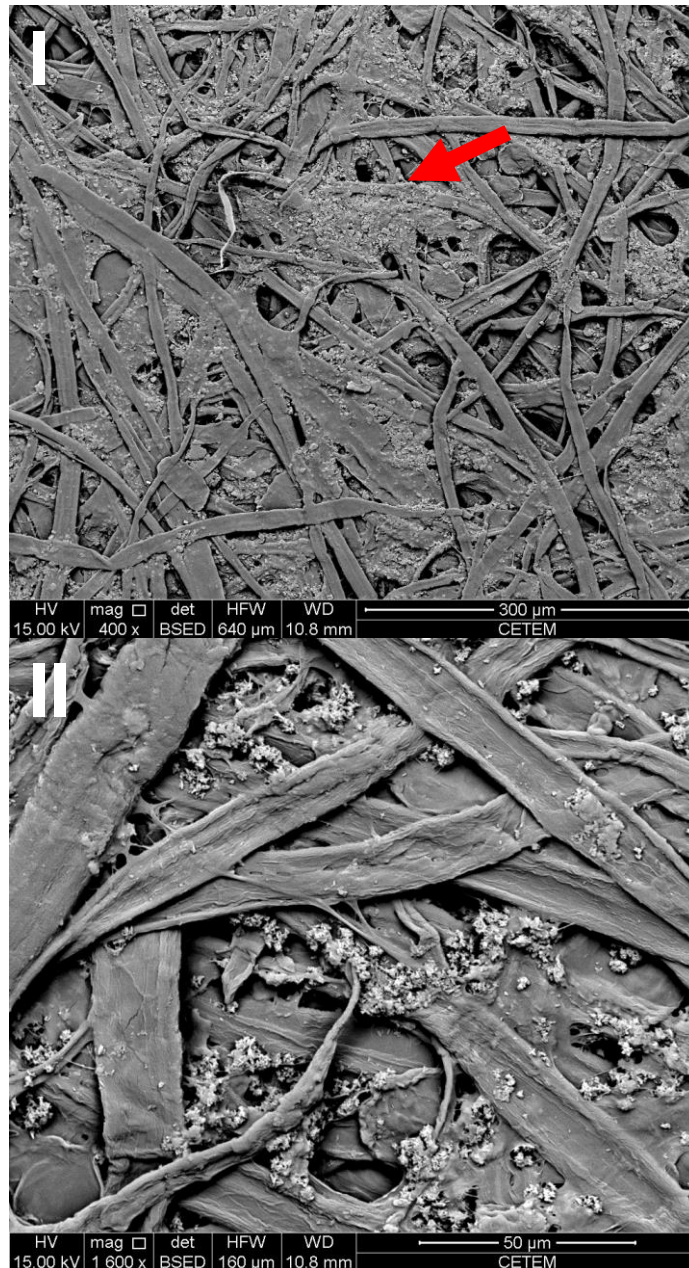


Figura 41: MEV do papel celulósico.

A carga do papel celulósico, analisada por EDS Figura 42, apresentou picos semelhantes ao do papel sintético da Tailândia, Figura 40. Isso pode sugerir a presença de carbonato de cálcio que estaria em concordância com o que diz a literatura (XU *et al*,2008; CARVALHO, 1997) que indica que esta carga é usada no processo de fabricação do papel celulósico.

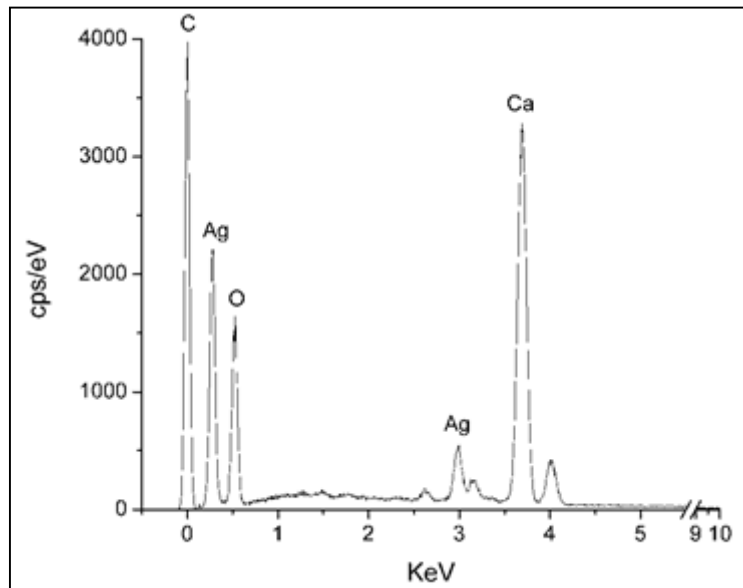


Figura 42:EDS do papel celulósico.

5.3.5. Fotografia dos Papéis Sintéticos Comerciais

Na Figura 43 se observa a fotografia das duas amostras de papéis sintéticos comerciais, indicados como 1 e 2 para os papéis de São Paulo e da Tailândia, respectivamente. A fotografia mostra um material semelhante ao papel celulósico na espessura e brilho. Tal fato indica o potencial de ser uma alternativa ao papel celulósico. Foram realizados testes qualitativos quanto a capacidade de escrita com caneta esferográfica e lápis, mas as amostras não indicaram a mesma qualidade do papel celulósico. Assim, a aplicação ideal deste material seria na confecção de livros e documentos por impressão, e não como folhas avulsas de anotação.

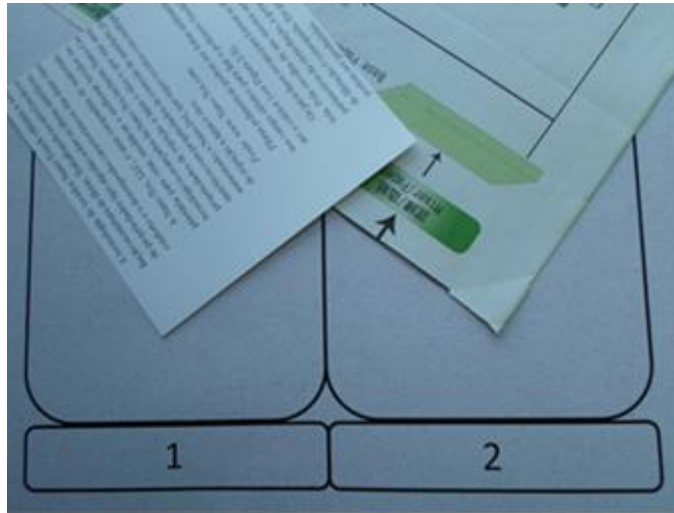


Figura 43: Fotografia dos Papéis Sintéticos.

6. CONCLUSÕES

Em relação aos resíduos, Caiacó e de Bege Bahia, os dois resíduos apresentaram elevado teor de óxido de cálcio, 47,4 e 32,1%, , respectivamente, indicando ser uma boa alternativa de fonte de carbonato de cálcio, como carga, considerando que este mineral é utilizado no papel celulósico e que apresenta boa característica de absorção.

Em relação à formação da microcavidade, os dois resíduos se mostraram aptos, formando uma superfície irregular no material, diminuindo o brilho à medida que eram mais expostos na superfície. Essa microcavitação ocorreu tanto na interface matriz-carga como em pontos aglomerados do resíduo.

Em relação ao tamanho de partículas, menor que 20 μ m e entre 20 e 44 μ m, os dois tamanhos apresentaram boas características, mas partículas maiores do CC tiveram mais dificuldade de serem distribuídas na matriz polimérica, formando mais aglomerados. Além disso o resíduo CC precisou passar por uma etapa adicional a britagem, o que agregaria custo no produto final, o que não ocorreu com o resíduo BB. Desta forma o resíduo proveniente na lavra, do corte Mármore Bege Bahia, onde são gerados os resíduos finos, seria o ideal em relação ao custo no produto final.

Na análise da alvura, os dois resíduos apresentaram valores acima de 90%, indicando ser uma alternativa para o branqueamento do material. Por fim, a coloração do papel sintético foi influenciada pelos resíduos, pois os materiais apresentaram coloração bege e acinzentada para o BB e CC, respectivamente, o que não prejudicaria a comercialização deste produto. Isso porque há o exemplo do papel celulósico reciclado que apresenta coloração mais bege e tem sido bem aceito. Como indica a normalização da ABNT NBR 14724, que já aceita produção científica como teses e dissertações impressas com os dois tipos de papéis, branco e reciclado.

Em relação a influência do polímero (PEAD 7 ou 25) os dois contribuíram de forma semelhante nas características do papel sintético. Possivelmente, em um processamento de filmes planos ou tubulares a contribuição de cada um fosse mais diferenciada.

Em relação ao processamento, não foi possível a formação de filme contínuo e com a espessura menor que 0,2 mm, devida a limitações de alinhamento do

equipamento de laminação à frio. O ideal seria uma espessura de 0,1 mm, espessura da folha de papel celulósico A4. Além disso a diminuição da espessura levou a diminuição do brilho e aumento da alvura, isso porque as partículas foram mais expostas na superfície. Os melhores valores de brilho, dos compósitos deste trabalho ficaram em torno de 6 e 11%, ainda estaria alto em relação ao papel celulósico que apresentou valores de 4%. Mas em relação ao papel sintético da Tailândia que apresentou valor de 7,3%, os valores encontrados nos compósitos estariam enquadrados. Possivelmente espessuras menores dos filmes seria possível alcançar valores menores de brilho.

Da mesma forma os valores da alvura foram melhores a medida que o filme foi diminuída a espessura. A alvura dos filmes com o resíduo BB ficaram entre 83,59 e 85,23% e para o CC 80,01 e 85,20% . Os valores para o BB foram ligeiramente maiores se comparado com o CC. Esses valores estariam próximos dos valores encontrados nos papéis celulósicos reciclados 82,68 e 89,84%. Isso indica que os filmes estariam enquadrados dentro dos valores aceitos nos produtos que já são comercializados. Se comparado com os valores de alvura dos papéis sintéticos e papel celulósico branco, acima de 90%, este valores ainda seriam baixo. Mas isto não estaria prejudicando na comercialização do produto.

Os papéis sintéticos encontrados no comércio e que foram testados neste trabalho não apresentam uma única formulação. Suas composições apresentaram grande variação em torno de 75% em fração de peso para o papel da Tailândia e 6% para o de São Paulo. Para o tipo de carga utilizada, provavelmente o papel da Tailândia utilizou o carbonato de cálcio, pois os resultados da curva de TG, o espectro de EDS, e análise qualitativa do resíduo branco gerado na calcinação convergem para o mesmo ponto, indicando o potencial dos resíduos minerais que apresentaram alto teor deste elemento.

7. TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o tamanho de partículas maiores, de forma a encontrar um limite máximo onde seja possível utilizar a maior partícula sem que prejudicar os aspectos de qualidade do produto final. Isso porque a cada diminuição de partículas o resíduo deve passar por mais uma etapa de beneficiamento, a não ser que o resíduo já esteja na granulometria desejada.

O processamento desempenha um papel importante para a formação do papel sintético, desta forma o ideal seria experimentar um processamento adequado em uma indústria de filmes planos, ou mesmo em filmes tubulares.

Serão feitas novas composições utilizando polímero reciclado e resíduo mineral, para produzir um material formado com dois diferentes resíduos, aliando o conceito de sustentabilidade e tecnologia. Além disso poderiam ser utilizados dois tipos de resíduos na mesma composição, como exemplo do papel sintético de São Paulo que apresentou mais de um tipo de carga. Avaliar aumento de fração de carga, pois neste trabalho foi estudado somente com 30%.

Por fim serão realizados novos ensaios para se avaliar a resistência térmica e mecânica dos papéis, assim como medida da rugosidade superficial.

8. INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

a) Privilégios de invenção

Ribeiro, R. C. C.; Oliveira, M. G. e Conceição, M. N.; Processo e composição para produção de papel polimérico utilizando resíduos de rochas ornamentais; INPI – BR 10201301888, depositada em dezembro de 2013.

b) Artigos publicados em congressos e eventos

Conceição, M. N. e Ribeiro; Utilização de resíduos de rochas na geração de papel polimérico, XXI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, realizado em Cuiabá-MT, de 09 a 13 de novembro de 2014.

Conceição, M. N.; Ribeiro, R. C. C. e Ferreira, G. E.; Papel Polimérico produzido com polietileno e resíduos de rochas ornamentais; XX Jornada de Iniciação Científica do CETEM, junho de 2012.

Conceição, M. N., Ribeiro, R. C. C. e Caranassios, A., Avaliação mecânica e acústica do pavimento após a aplicação de resíduos de rochas ornamentais; XVIII Jornada de Iniciação Científica do CETEM, junho de 2010.

c) Prêmios

Conceição, M. N.; Ribeiro, R. C. C. e Ferreira, G. E.; Papel Polimérico produzido com polietileno e resíduos de rochas ornamentais; XX Jornada de Iniciação Científica do CETEM, junho de 2012. Trabalho destaque entre os 50 apresentados.

Conceição, M. N.; Ribeiro, R. C. C. e Coutinho, M. S.; Modificação de cimento asfáltico de petróleo com PP para pavimentação asfáltica, Jornada de Ciência e Tecnologia da UEZO, 2012. Menção Honrosa.

9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 14724**: Informação e documentação: Trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

ALMEIDA, M. C. e MANRICH, S. “Estudo de Mercado em Duas Áreas Específicas de Aplicação de Papel Sintético”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 20-27, 2002.

AMARAL, G.; OTTO, A.H.C. *et al.* **Guia Ambiental da Indústria de Transformação e Reciclagem de Materiais Plásticos**. Série P+L. CETESB:SINDIPLAST, 90 p. 2011.

AMI, M. T. e IBARAKI, M. Y. **Method of Marking Syntetic Paper**. 4,075,050. Fevereiro, 1978.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA da INDÚSTRIA de ROCHAS ORNAMENTAIS – ABIROCHAS. **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no 1º Trimestre de 2014**. Informe ABIROCHAS 06/2014.

BARBOSA, D. O. *et al* **Guia técnico ambiental da indústria gráfica**. 2. ed. – São Paulo: CETESB : SINDIGRAF, 2009.

BOWER, M. V. **Composite Materials**. The University of Alabama in Huntsville, Alabama, 1992.

CANEVAROLO, S. V.JR., **Ciência dos Polímeros**, 2. edição, Editora: Artliber, São Paulo, 282 p. 2006.

CARVALHO, E. A.; ALMEIDA, S. L. **Caulim e Carbonato de Cálcio: Competição na Indústria de Papel**. Série Estudos e Documentos, 41. CETEM, 1997.

COELHO, A.A.M. e VIDAL, F.W.H. **Métodos e Tecnologias de Lavra Para a Melhoria da Qualidade e Produtividade dos Blocos de Granito no Ceará**. CT2003-086-00 – Livro IV Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, 2003.

ECKART, L. *et al*, **Method of manufacturing filler-containing polymer film suitable for printing on**. US6083443 (A). 31 de maio de 1996.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (FIRJAN). **Dispõe sobre uma pesquisa sobre as perspectivas estruturais do mercado de trabalho na indústria brasileira até 2020**. Disponível em: <<http://www.firjan.org.br/data/pages/402880811F3D2512011F7FE00DA433D9.htm>>. Acesso em: 09 mar. 2012.

FERREIRA, G. E.; FONSECA Junior, C. A. F. **Mercado de Agregado no Brasil**. In **Manual de Agregados para Construção Civil**. 2. edição. CETEM/MCTI, 2012.

FINKLER, M. **Desenvolvimento de Compósitos com Base em Rejeito de Tecidos de Algodão e Acrílico em Matriz de Polietileno de Alta Densidade.** Universidade Caxias do Sul. Tese 17 de outubro de 2005.

GIBSON, R. F. **Principles of composite material mechanics.**Mc Graw Hill.1994

GUITIÁN, R. “Os polietilenos”.**Plástico Moderno**, 1995. n. 257, agosto, p. 45-48 1995.

HAWLEY, J. K.; VILLAGE, S.; FLORES, E. A. e LAKE, S. **Syntetic Paper Shelf Liner.** 0192416 A1. Dezembro, 2002.

HUANG, H.W. **Synthetic paper and method for its manufacture** EP0773094(A1). maio de 1997.

JORGE; M. M. **Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira-Competitividade da Indústria de Celulose.** Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT, Campinas, 1993.

LEVY N. F. **Compósitos Estruturais: Ciências e Tecnologia.** São Paulo: Blucher, 313p. 2006.

LUZ, A. B. e F.A.F.Lins. **Rochas & Minerais Industriais.** CETEM/MCT, 2005.

LUZ, S. M. da; GONCALVES, A. R. e DEL'ARCO Junior, A. P. “Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana”.**Revista Matéria**, v. 11, n. 2, p. 101-110, 2006.

MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT). **Identificação e Caracterização de Arranjos Produtivos de Base Mineral e de Demanda Mineral Significativa no Brasil** Volume 1. Setembro/2002. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0010/10354.pdf>. Acesso em: 4 mar. 2012.

MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT). **Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira Competitividade do Complexo celulose, Papel e Gráfica.** IEI/UNICAMP - IEI/UFRJ - FDC – FUNCEX, 2003.

MALHOTA, S. L. e NAIK, K. N. **Recording Sheets.** US 5908723 A, Junho de 1999.

MANO, E.B.; MENDES, L. C. **Introdução à Polímeros**, 2. ed revista e ampliada, Editora Blücher, 208 p. 1999.

MANRICH *et al.* **Compositions for Synthetic Papers and Ecologic Films for Writing and Printing, Synthetic Papers and Films Obtained From Such Compositions and Uses Thereof.** US 2010/0119799 A1. Date/1 Jan- 21, 2010.

MARTINS, R. S. **Polietileno.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA. Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros. 5ª Semana de Polímeros. Outubro de 2011.

Disponível em: <http://www.ima.ufrj.br/uploads/2011/11/18/polietileno_2.pdf>. Acesso em: fev. 2012.

MARTINS, R.L.; BASTIAN, F.L. e THIRÉ, R.M.S.M. **Desenvolvimento de Compósitos Reforçados por Fibras Naturais para Aplicações Estruturais**. 2012.

OHNO, A. *et al.* **Synthetic Paper with Multilayer Structure and Excellent Printing Property**. EP0685331A1, 06 dezembro 1995.

RIBEIRO, R. C. C; ARRUDA, C. M. R.; VIDAL, F. W. H. e OLIVEIRA, M. G. de. **Aproveitamento de Resíduos Oriundos da Lavra e do Beneficiamento do Mármore Bege Bahia Visando a Geração de Compósitos Poliméricos**. Novembro de 2011.

RIBEIRO, R.C.C. **Estudos de Aplicação de resíduos de calcário para os setores poliméricos**. Relatório técnico elaborado para a empresa MGS-Mármore e Granitos do Seridó Ltda. RT 12-2012.

RIBEIRO, R.C.C.*et al.* **Alterações causadas em rochas ornamentais pelo efeito do ácido úrico e da ureia presentes na urina**. Série Rochas e Minerais Industriais, 16. CETEM/MCT, 2011.

RIBEIRO, R. C. C.; CORREIA, J.C.G.; CARANASIOS, A. e MORAES, J. **Caracterização Tecnológica e Alterabilidade de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito**. Comunicação Técnica elaborada para o III Congresso de Rochas Ornamentais e VI Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, realizado de 15 a 18 de novembro de 2007.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 6. ed. Upper Saddle River, N.J: Pearson/Prentice Hall. 878 p. 2005.

SIMÕES, M. G. e RODRIGUES, S. C. **Livro Digital de Paleontologia: Introdução à Paleontologia- Rochas sedimentares**. 2009. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/paleodigital/Rochas_sedimentares.html>. Acesso em: 10fev. 2012.

SPINACÉ, M. A.S.; DE PAOLI, M. A. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, 65-72, 2005.

SQUIER, Jo Ann H. *et al.* **Thermoplastic Film Label Composite with a Printable, Untreated, Cavitated Surface**. US 006787217 B2. Setembro de 2004.

TANBA, S.; YOSHYAN, M. e MIYABE, Y. **Synthetic Papers and Method of Making**. US3790435, junho 1972.

XU *et al.* **Pitch And Stickies Control In Pulp And Papermaking Processes**. US 2008/0169073 A1. Jul. 17, 2008

YAMAMOTO, S. *et al.* **Method of Producing Paper-Like Thermo Plastic Synthetic Resin Films**. 3,775,521. Novembro de 1973.

COLTRO, L. *et al.* **Reciclagem de Materiais Plásticos**: A Importância da Identificação Correta Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 2, p. 119-125, 2008.