

REAPROVEITAMENTO E INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE EM POLIAMIDA 66

Ana Clélia Babetto Ferreira ⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos, Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais – Polímeros também pela Universidade Federal de São Carlos. Atua como docente na Escola SENAI Mario Amato no Curso Técnico em Plásticos e no Curso Superior de Tecnologia em Polímeros.

Edilene de Cássia Dutra Nunes⁽²⁾

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, Mestre e Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais – Polímeros também pela Universidade Federal de São Carlos. Atua como docente na Escola SENAI Mario Amato nos Cursos Técnico em Plástico e no Superior de Tecnologia em Polímeros.

⁽¹⁾⁽²⁾ Escola SENAI Mario Amato – Av. José Odorizzi, 1555 – B. Assunção – São Bernardo do Campo/SP – CEP 09861-000 – email: docpolimeros116@sp.senai.br

Artigo dispensa avaliação, pois trata de um projeto de Processo Inovador que recebeu 2º lugar no Concurso Inova de 2007 pela Escola SENAI “Mario Amato” na categoria docentes.

RESUMO

Resíduo de marmorarias, originado pela produção de peças de mármore, foi incorporado em Poliamida 66 (PA66). A composição deste resíduo é principalmente de Carbonato de Cálcio, cuja caracterização foi feita por difração de raio-X. A incorporação do Carbonato de Cálcio na Poliamida foi realizada em uma extrusora dupla rosca em três composições 10, 20 e 35 %. As propriedades de tração, impacto, densidade e taxa de fluxo foram obtidas tanto para a Poliamida pura quanto para os compostos. Houve modificação das propriedades dos compostos com o aumento de Carbonato de Cálcio e em relação à Poliamida pura, com destaque para o aumento da resistência ao impacto. Através da análise dos resultados conclui-se que este projeto é viável, pois houve melhoria de propriedades e benefícios ambientais são possibilitados.

PALAVRAS-CHAVE: resíduo de mármore, Poliamida 66, marmorarias.

1 INTRODUÇÃO

As Marmorarias produzem enormes quantidades de resíduos em forma de lama, formada por finos a partir do processo de recorte, polimento e lustro de peças, confeccionadas a partir das chapas de mármore. Esta lama residual é um rejeito que se tornou um problema ambiental pela quantidade produzida.

O resíduo em forma de lama é constituído principalmente de carbonato de cálcio, um mineral muito utilizado como carga em polímeros para aumentar a estabilidade térmica e dimensional, além de diminuir custo de matéria-prima para confecção de peças plásticas.

A utilização da lama residual de marmoraria em polímeros foi colocada em prática visando à diminuição do impacto ambiental, causado tanto pelo descarte da lama como também para procurar uma fonte alternativa de utilização do carbonato de cálcio proveniente de rejeitos.

Entre as resinas termoplásticas, a poliamida apresenta propriedades satisfatórias, facilidade de processamento e a relação custo-benefício vantajosa, fazendo com que a poliamida seja um dos polímeros mais versáteis e consumidos na categoria dos Polímeros de Engenharia. Além das características descritas, este material aceita modificações com aditivos e combinações entre os polímeros para produção de blendas, permitindo a composição de extensa variedade de formulações, possibilitando o aumento do número de aplicações.

O objetivo do trabalho foi incorporar carbonato de cálcio, proveniente de resíduos de marmorarias na forma de lama, em Poliamida 66 (PA66) através do processo de extrusão. Este trabalho mostra uma aplicação alternativa para o resíduo de carbonato de cálcio, tendo em vista a diminuição do impacto ambiental causado pelo seu descarte.

Mármore

Os mármore são rochas metamórficas constituídas principalmente por calcita e/ou dolomita. No entanto, comercialmente, são entendidos como qualquer rocha carbonática, tanto de origem sedimentar (calcários e dolomitos), como metamórfica.

Os constituintes dos mármore (calcita e dolomita) conferem a coloração branca à rocha, porém seu padrão cromático é definido pelos minerais acessórios e pelas impurezas presentes em seus constituintes.

Dentre as principais características dos mármore, encontra-se a dureza Mohs, a qual é sensivelmente menor do que a dos granitos, pois seus constituintes (calcita e dolomita) apresentam dureza entre 3 e 4.

O setor de rochas ornamentais representa um ponto muito importante para a economia do País devido à sua grande ascensão, principalmente no que diz respeito às exportações, as quais, segundo Chiodi (2005, cd rom 1), bateram novo recorde em 2004, chegando a aproximadamente US\$ 600,00 milhões.

De acordo com Mello (2004, p. 13), cerca de 75% da produção brasileira é destinada ao mercado interno, e mais de 70% dela tem origem nos Estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Bahia. No entanto, mesmo não sendo os principais fornecedores de rochas ornamentais, os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro abrigam pelo menos 75% das marmorarias brasileiras.

O Estado de São Paulo possui uma modesta exploração de rochas ornamentais, mesmo assim, segundo Mello (2004, p. 29), disputa com o Estado do Rio de Janeiro o quarto lugar em importância no setor. Este fato se dá devido à grande quantidade de marmorarias existentes em São Paulo (estimam-se 3.000 no Estado, com pelo menos, 1.000 na capital) que respondem pelo beneficiamento de grande variedade de rochas e pela produção de enorme quantidade de peças acabadas.

Dentre as características das marmorarias paulistas apresentadas por Mello (2004, p. 41), destacam-se:

- a quase totalidade destas empresas é de pequeno e médio porte;
- são empreendimentos essencialmente familiares;
- na sua maioria empregam entre cinco e 15 funcionários;
- os treinamentos são desenvolvidos normalmente na própria empresa;
- equipamentos específicos de segurança, como artefatos de filtragem de ar, equipamentos e bancadas de trabalho com design econômico quase sempre estão ausentes;
- o maquinário utilizado tem, na maioria das vezes, de seis a sete anos de funcionamento;
- as microempresas chegam a trabalhar com até 2,5 vezes mais materiais de São Paulo que as empresas médias;
- as perdas de processo chegam a 20% dos insumos pétreos trabalhados;
- o gerenciamento da qualidade dos produtos é praticamente todo feito por observação visual, principalmente em pequenas e médias empresas, mas também não descartado em empresas de maior porte;
- a preocupação com descarte e aproveitamento com resíduo, bem como a emissão de poeira e a geração de ruídos, é baixa, sobretudo em empresas menores.

Resíduo do setor de rochas ornamentais

O setor de rochas ornamentais é responsável por três tipos principais de resíduo conforme a seguir:

Retalhos de rocha: este tipo de resíduo é proveniente de sobras e quebras de peças, chegando a alcançar uma perda de 10% a 20%. Estes retalhos muitas vezes são jogados no pátio da própria empresa.

Lama de serraria: é a lama proveniente da serragem dos blocos de rochas (após a extração), além do polimento e lustro das chapas. Esta lama é o resíduo gerado em maior quantidade, chegando a atingir entre 30% a 40% em volume dos blocos serrados conforme Gobbo (2004, p. 129). Porém sua utilização se torna um pouco complicada, uma vez que são usados abrasivos (granalha - material metálico) e cal, os quais se misturam à lama gerada.

Lama de marmoraria: esta ocorre em forma de finos formados a partir do processo de recorte, polimento e lustro de peças, confeccionadas a partir das chapas geradas nas serrarias. Estas peças podem ser tanto personalizadas, como pias, balcões, etc, como também padronizadas, como placas, revestimentos, peitoris entre outros. De acordo com Gobbo (2004, p. 129), esta lama é produzida em 2% do total de volume processado, o que a princípio parece pouco, porém pensando na produção de um mês, bem como de várias empresas, é possível justificar seu estudo neste trabalho, uma vez que o Estado de São Paulo, conforme Mello (2004, p. 75), produziu cerca de 336.000 t de rochas ornamentais no ano de 2003, isso significa aproximadamente 7.000 t de lama.

Esta lama é normalmente armazenada em tanques subterrâneos e sua retirada é realizada em sua maioria com pá e transportada por caminhões. No caso deste trabalho, a lama foi retirada do próprio tanque.

Gobbo *et al.* (2004, p. 130) classificam esta lama residual de acordo com a NBR 10004, a resolução 307 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o anteprojeto de Política Estadual de Resíduos Sólidos e o Projeto de Lei 611 sobre Disciplina da Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos, como demonstrado a seguir:

- NBR 10004: classificado como classe III (material inerte), em que se faz menção das rochas. No entanto, não se faz referência específica aos finos e lama gerados.
- Resolução 307: classifica-se como classe B, os quais são entendidos como “resíduos recicláveis para destinações, como plásticos, papel, papelão, metais, vidros, madeiras e outros; onde abrangeriam também os finos de serragem, polimento e lustro”.
- Anteprojeto de Política Estadual de Resíduos Sólidos: encaixam-se na categoria II, os quais são “resíduos industriais provenientes de atividades de pesquisa e de transformação de matérias-primas e substâncias orgânicas em novos produtos, por processos específicos, bem como os provenientes das atividades de mineração e extração, de montagem e manipulação de produtos acabados e aqueles gerados em áreas de utilidade, apoio, depósito e de administração das indústrias similares”.
- Projeto de Lei 611: os resíduos de marmorarias se encaixariam dentre aqueles “gerados em comércio, escritórios e serviços”, onde o seu possuidor se desprenda

ou tenha a intenção ou a obrigação de desprender-se.

Cargas e reforços em polímeros

Como cargas e reforços em polímeros podem ser utilizadas as cargas minerais, como carbonato de cálcio, argilas, sílicas, mica, talco, alumina e dióxido de titânio. As cargas não minerais incluem negro de fumo, esferas e fibras de vidro e vários materiais orgânicos, tais como fibras vegetais. A adição destas cargas de reforço é uma alternativa viável, podendo melhorar as propriedades dos polímeros reciclados e torná-los competitivos em relação aos polímeros virgens. (Rabello, 2000, p.173)

Carbonato de Cálcio

O Carbonato de Cálcio é uma substância química de fórmula química CaCO_3 . É o principal componente de rochas como os calcários.

Tem características alcalinas (ou seja, é um sal com características básicas, e possui pH alto quando em solução aquosa), e é resultado da reação do óxido de cálcio (cal virgem) com dióxido de carbono.

O Carbonato de Cálcio é largamente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, químicas e cosméticas. Existem, basicamente, dois tipos de Carbonato de Cálcio, o natural, aquele que é retirado da natureza e moído de acordo com a granulometria desejada, e o precipitado, aquele em que um processo químico (com etapas de calcinação, hidratação, carbonatação e secagem) é utilizado para a fabricação do produto. (HARADA; 2005, p.171)

A tecnologia de produção do Carbonato de Cálcio Precipitado contribui muito para o aumento de sua aplicabilidade em diversos segmentos da indústria. Seu processo permite um total controle de todas as propriedades físicas do Carbonato de Cálcio, melhorando ainda as características químicas finais do produto, como por exemplo, diminuição dos percentuais de metais pesados, alumínio, ferro e outros elementos químicos. Estas propriedades físicas é que determinam a possibilidade de uso do Carbonato de Cálcio como carga para os materiais plásticos pois, além do baixo custo, melhora algumas propriedades como resistência térmica e a resistência ao impacto além de atender as exigências dos órgãos do meio ambiente que proíbem o uso de materiais pesados para fabricação e incorporação de polímeros. Podemos citar como principais polímeros que recebem sua incorporação como o Polipropileno, Poliamida e PVC entre outros. (Carbonato de Cálcio, 2006)

As principais propriedades do Carbonato de Cálcio são:

Massa específica: 2700 kg/m^3 ;

Ponto de Fusão: 1339°C (sob alta pressão);

Ponto de Ebulição: 899°C ;

Solubilidade: 0,0013 g em 100 g de água;

Índice de refração: 1,6;

Calor Específico: 795 J/(kg °C);

Estrutura hexagonal;

Dureza na Escala MOHS: 3,0;

Tamanho médio da partícula: 20 µm;

Tamanho médio da partícula após moagem: 0,8 µm.

Outras propriedades do CaCO₃ que podem ser destacadas são a não abrasividade, é um material atóxico, apresenta baixa absorção de plastificantes e boa resistência à decomposição térmica durante o processo e possui uma cor bastante clara.

(www.mspsc.eng.br)

O Carbonato de Cálcio pode ser aplicado na produção de plásticos, borracha, tintas, vidros, papéis adesivos, produto para cor, medicamentos, creme dentais, correção da acidez em tratamento de água e solos para plantio, produção de aços e metais não ferrosos, revestimentos de eletrodos para solda dentre outras.

Poliamida

As poliamidas ou nylons foram os primeiros materiais considerados como termoplásticos de engenharia, devido às suas elevadas propriedades mecânicas, especialmente quando expostas a elevadas temperaturas ou solventes. (BRYDSON, 1988. p.123)

Estas propriedades fazem das poliamidas, materiais muito usados em substituição aos metais.

A poliamida foi desenvolvida por W. H. Carothers da E.I. DuPont de Nemour e Co. em 1935. Até então, os nylons eram usados na indústria têxtil e os tipos para injeção e extrusão foram desenvolvidos mais tarde. O crescimento do uso de resinas de PA tem sido rápido e contínuo com novas aplicações baseadas nas altas propriedades mecânicas, com a introdução de novos tipos de nylons, e com modificação das propriedades básicas.

As Poliamidas são polímeros nos quais as unidades estruturais são ligadas por grupamentos Amida, ou seja, -CONH-.

As poliamidas são obtidas através de reação de policondensação que é baseada na união de seus monômeros com liberação de moléculas de água, formando cadeias lineares. Dois exemplos de reações de poliamidificação importantes são a partir de uma diamina e um diácido (hexametilenodiamina + ácido adípico) obtendo por exemplo, a Poliamida 66, e de uma lactama (caprolactama), na obtenção da Poliamida 6. (PEREZ, 2002, p.4)

Perez (2002, p.5) cita que o nylon foi o primeiro polímero semicristalino sintético com propriedades de resistência a tensão e a temperatura que permitiram o uso como fibra ou como um termoplástico de engenharia isto é, um termoplástico capaz de fazer algumas coisas tão bem ou até melhor do que os metais. Resistência ao calor, óleo, desgaste e

abrasão combinadas com tenacidade e dureza levam ao uso do nylon em aplicações como engrenagens, mancais e formas em espiral entre outros. Baixo atrito e a capacidade de funcionar sem lubrificação, ao contrário da maioria dos metais são importantes características.

Um dos principais fabricantes de Poliamidas destaca como propriedades típicas (www.rhodia-ep.com.br):

- Alta resistência mecânica e alta rigidez, inclusive a elevadas temperaturas;
- Boa resistência ao impacto, inclusive a baixas temperaturas;
- Boa resistência à abrasão e ao desgaste;
- Baixo coeficiente de atrito;
- Excelente comportamento frente à maioria dos agentes químicos.

É possível atingir uma enorme gama de propriedades, inclusive cores, para aplicações nos mais diversos segmentos, através de sua modificação com fibras e cargas de reforço, aditivos anti-chama, modificadores de impacto, estabilizantes, pigmentos e outros aditivos específicos.

As Poliamidas requerem alguns cuidados especiais para a sua moldagem tais como (CPM II, 2005, p.85):

- A elevação da temperatura das poliamidas não provoca nenhum amolecimento progressivo da matéria, mas conduz diretamente à fusão, temperatura entre 160 a 250°C, dependendo do tipo de Poliamida;
- A viscosidade das Poliamidas no estado fundido é muito baixa, havendo a necessidade de utilização de bicos valvulados no processo de injeção;
- As Poliamidas são muito sensíveis à oxidação sob altas temperaturas. Acima de 70°C, a oxidação ocorre superficialmente tornando-se amareladas. Na fusão, o escurecimento sob exposição ao ar ocorre rapidamente;
- As poliamidas atingem um teor de absorção de umidade da ordem de 1,5 a 3,5% após o equilíbrio. Para o processamento, este teor deve ser de 0,2%. Isto se consegue com a estufagem do material.

A injeção é o método mais utilizado para transformar as Poliamidas que podem ser processadas em máquinas convencionais.

A extrusão é usada para a obtenção de filmes, monofilamentos, recobrimentos de cabos elétricos entre outros. Para este fim usam-se as Poliamidas de massa molecular mais elevado.

As aplicações das poliamidas são as mais diversificadas como: buchas, engrenagens, rebites, peças para eletrodomésticos, filmes para alimentos e produtos farmacêuticos, revestimentos de cabos elétricos, monofilamentos usados em escovas de cabelo, perucas

artificiais, linhas de pesca, linhas para suturas cirúrgicas, tapeçaria, indústria têxtil, tubos flexíveis para petróleo e outros líquidos, tubulações para plantas químicas, autopeças em geral, indústrias aeroespaciais (Poliamida com fibra de carbono) entre outros. (CPM II, 2005, p.87)

Técnicas de caracterização de compostos

Análise química por fluorescência de raios X

Mello (2005, p.26) cita que este método consiste em excitar os elementos químicos das amostras por um feixe policromático de raios X com energia conveniente, emitindo radiações características ou secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais adequados de modo a que as radiações características dos elementos possam ser resolvidas e captadas por detectores dos tipos proporcionais e cintilações.

Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios X, técnica que possibilita obter informações mais precisas sobre a composição mineralógica dos materiais utilizados, apresenta algumas vantagens, pois trata-se de uma técnica rápida e não-destrutiva, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar em materiais não-cristalinos, entretanto no universo das matérias-primas cerâmicas, o número destes minerais é muito pouco significativo.

Gomes (1988, p.173) explicita a técnica de maneira simplificada, definindo que cada mineral tem sua estrutura própria, e o diagrama DRX respectivo mostra o modelo de difração da radiação X nos planos estruturais. Cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico a partir do qual pode ser identificada, mesmo quando faz parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies minerais.

Nesta técnica, tem-se que tomar cuidado com relação à representatividade da amostra, uma vez que a quantidade utilizada no ensaio é extremamente pequena, quando comparada a um lote de material que se deseja caracterizar.

Resistência ao Impacto Charpy

O objetivo deste ensaio é determinar a resistência ao impacto nos termoplásticos de engenharia segundo método *charpy* medindo a energia cinética gasta na quebra por choque flexional de corpos de prova padronizados.

Resistência à Tração

O objetivo deste ensaio é determinar o valor de tensão na força máxima, alongamento e módulo em corpos de prova, bem como definir o procedimento operacional do dinamômetro.

Determinação da Densidade

Este método visa a determinação do peso específico (densidade relativa) e densidade de materiais plásticos sob a forma de placas, tarugos, tubos ou peças moldadas pelo princípio de determinar a massa do material plástico no ar. É colocado imerso em um líquido, sua

massa aparente estando imerso é determinada, e seu peso específico (densidade relativa) calculado.

Índice de Fluidez

Este procedimento visa a determinação de velocidade de extrusão de resinas termoplásticas fundidas através de uma matriz com o comprimento e diâmetro do orifício especificados sob condições previstas de temperatura e pressão. O objetivo do ensaio é determinar a massa de material que escoar por um orifício de área determinada sob condições de pressão, tempo e temperatura.

O Índice de Fluidez é inversamente proporcional à viscosidade, isto é, o Índice de Fluidez resulta ser inversamente proporcional ao peso molecular médio.

Uma vez que o comportamento de fluxo dos termoplásticos fundidos não é Newtoniano, a viscosidade determinada sob um conjunto de condições não pode ser explorada para aplicações em qualquer outro conjunto de condições, por exemplo, às pressões elevadas que se encontram nos processos industriais de extrusão e moldagem por injeção.

O índice de fluidez obtido com o plastômetro de extrusão não é uma propriedade fundamental do polímero, mas sim um parâmetro definido empiricamente, muito influenciado pelas propriedades físicas, estrutura molecular do polímero e condições de ensaio.

Calcinação

O ensaio de calcinação é realizado em um forno (mufla) onde é possível obter temperaturas elevadas (1.200 °C), esse ensaio tem como objetivo determinar a quantidade de carga que está incorporada ao material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Seleção da amostra de Lama (resíduo)

A amostra utilizada neste projeto foi retirada de uma marmoraria de Diadema, que é uma das 12 marmorarias localizadas na Grande São Paulo.

Para verificar se a lama obtida continha carbonato de cálcio foram realizados ensaios de Análise química por fluorescência de raios X e Difração de raios X .

Preparação do resíduo

A amostra (lama) foi seca, desagregada e passada em malha 200 para a realização dos ensaios de: análise química por fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

Após a secagem e estufagem o material foi desaglomerado manualmente e peneirado para a obtenção do carbonato de cálcio na forma de pó.

Poliamida utilizada na incorporação

A Poliamida utilizada foi a Poliamida 66 (PA66) do fabricante Rhodia EP tipo *Technyl A200* natural.

Cera Bisamida

A cera utilizada como lubrificante para auxiliar a incorporação por extrusão, foi a Homy Amid Wax 140.

Métodos

Análise química por fluorescência de raios X

Primeiramente foi determinada a perda ao fogo das amostras, realizada por gravimetria, através de sua calcinação a 1000°C por duas horas.

Já a determinação dos óxidos: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O e K₂O foi realizada por fluorescência de raios X, modelo XRF-1800 Shimadzu.

Esta técnica apresenta algumas limitações, uma vez que a área interferida é muito pequena. Assim, uma resposta será tanto mais precisa, quanto maior a homogeneidade da amostra. Por este motivo, as amostras analisadas foram fundidas com Li₂B₄O₇ (tetraborato de lítio) em cadinhos de platina, obtendo-se assim um vidro, onde a distribuição dos elementos químicos torna-se homogênea.

Difração de raios X (DRX)

As análises mineralógicas foram realizadas por um equipamento da marca Shimadzu com filtro de Cu K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Incorporação da cera ao polímero

Para facilitar a processabilidade e como medida de proteção ao equipamento, foi introduzido em todas as formulações 0,25% de cera bisamida.

Incorporação PA/CaCO₃/Cera

A incorporação do carbonato e da cera ao polímero foi realizada em uma máquina extrusora dupla rosca marca *Werner & Pfleiderer* modelo ZSK 30 w9/2.

A dosagem do carbonato de cálcio e da PA66 na extrusora foi realizada num dosador gravimétrico.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de processo para a incorporação do carbonato e da cera ao polímero nas formulações avaliadas neste trabalho.

Tabela 1 - Parâmetros de processo para incorporação do carbonato e da cera ao polímero.

Parâmetros de Extrusão	PA66 + Cera	PA66+ Cera + 10% Carbonato	PA66 + Cera + 20% Carbonato	PA66 + Cera + 35% Carbonato
Vazão (Kg/h)	18	18	18	18
Rotação da Rosca (rpm)	260	257	260	259

Torque (N/m)	70/73	60	66/29	64/66
Vácuo (mm.Hg)	550	550	550	550
Temperatura Zona 1(°C)	232	212	213	206
Temperatura Zona 2(°C)	285	270	280	280
Temperatura Zona 3(°C)	277	272	270	274
Temperatura Zona 4(°C)	282	276	277	277
Temperatura Zona 5(°C)	282	275	277	277

Fonte: Dados coletados pelos autores.

Caracterização dos compostos

Foram realizados ensaios de Calcinação, Tração, Impacto Charpy, Densidade, Índice de Fluidez.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise química por fluorescência de raios X

Os resultados das análises químicas estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise química das amostras de lamas residuais.

Amostra/ Óxidos (%)	P.F.	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	Na₂O	K₂O
LAMA	41,44	5,78	0,31	0,21	0,06	41,31	9,73	0,01	0,17

Fonte: MELLO (2005, p.37)

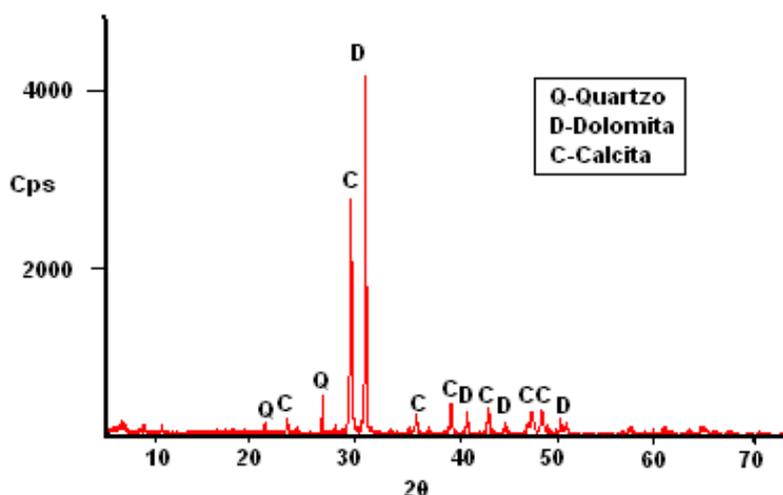
Os principais óxidos observados foram: CaO, MgO, SiO₂, Na₂O, K₂O e perda ao fogo (PF). Com esta análise, pôde-se verificar que a Lama é constituída predominantemente por mármores, uma vez que seus teores de PF, CaO e MgO são consideravelmente altos e contrastam com os baixos teores de SiO₂, Na₂O e K₂O.

A amostra de lama exhibe características essencialmente de rochas carbonáticas, de acordo com os óxidos já referidos anteriormente. Além disso, comparando-se com os dados expostos por Santos (1989, p.10), nota-se que esta lama apresenta composição característica de um material calcário dolomítico, tanto por revelar teor de 9,73% em MgO, quanto pela relação MgO/CaO em torno de 0,23 (Santos, op.cit. demonstra que calcários dolomíticos apresentam teores de MgO entre 4,3% e 10,5%; e relação MgO/CaO entre 0,08 e 0,25).

Difração de raios X (DRX)

Pelo difratograma da Figura 1, que representa a composição mineralógica, é possível determinar a predominância de mármore ou granito nas lamaz.

Figura 1 – Difratograma da lama.



Fonte: MELLO (2005, p.44)

De acordo com o difratograma da Figura 1, pode-se confirmar as hipóteses estabelecidas a partir dos resultados das análises químicas, em que, a amostra apresentou picos de calcita e dolomita demonstrando, assim, a forte presença de mármore na lama.

Calcinação

Os resultados de calcinação dos compostos de PA66 com o resíduo de mármore estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Teor de carga dos compostos de PA66 com resíduo de mármore.

Compostos	Teor de resíduo (%)
PA66/ resíduo de mármore %	
PA66 / 10%	10,54 ± 0,298
PA66 / 20%	19,65 ± 0,151
PA66 / 35%	34,93 ± 0,145

Fonte: Dados coletados pelo Autor

Observa-se na Tabela 3 que a quantidade de carga determinada por calcinação confirma o teor real de resíduo incorporado por extrusão.

Resistência à Tração e Impacto Charpy.

A Tabela 4 mostra os resultados das propriedades de tração e impacto dos compostos de PA66 com o resíduo de mármore, assim como da PA66 pura.

Tabela 4 - Resultados de tração e impacto dos compostos de PA66 pura e com o resíduo de mármore.

	Propriedade *	PA66	PA66 / resíduo de mármore (%)		
			PA66 / 10%	PA66 / 20%	PA66 / 35%
Tração	Tensão de Ruptura (MPa)	81,43	77,45	74,75	67,97
	Alongamento Ruptura (%)	6,252	4,711	3,863	2,768
	Força Máxima (Kgf)	338,9	317,6	304,8	281,6
Impacto	(J/m)	** 817,00	90,86	97,27	116,95

*Todas as formulações foram feitas com adição de 0,25% de Cera Bisamida Esteárica como Auxiliar de Fluxo.

**Método de ensaio distinto para materiais sem carga.

Fonte: Dados coletados pelo autor

Considerando os resultados de tração, nota-se que houve pequena redução da tensão de ruptura, alongamento e força máxima em função do aumento do teor de carga.

A resistência ao impacto aumentou consideravelmente em função do teor de resíduo, porém a resistência ao impacto do composto em relação à PA66 pura, segundo os resultados presentes não pode ser avaliado, pois foram obtidos com método diferente.

Densidade

A Tabela 5 apresenta os resultados de densidades da PA66 pura e dos compostos. Observa-se que houve aumento da densidade dos compostos em função do aumento do teor de resíduo de mármore.

Tabela 5 - Resultados de densidade compostos de PA66 pura e com o resíduo de mármore.

	PA66	Compostos PA66 / resíduo de mármore %		
		PA66 / 10%	PA66 / 20%	PA66 / 35%
Densidade (g/ cm³)	1,14	1,23	1,29	1,42

* Para obtenção dos resultados foram realizados 6 ensaios para cada formulação

Fonte: Dados coletados pelo autor

Índice de Fluidez

A Tabela 6 apresenta os resultados de Índice de Fluidez da PA66 pura e dos compostos. Observa-se que houve diminuição do índice de fluidez com o aumento do teor de resíduo de mármore incorporado, este fato melhora a processabilidade da Poliamida, já que este material puro apresenta elevado índice de fluidez, dificultando o processamento.

Tabela 6 - Resultados de Índice de Fluidez.

	PA66	Compostos PA66 / resíduo de mármore %		
		PA66 / 10%	PA66 / 20%	PA66 / 35%
Índice de Fluidez (g/10 min)	60,912	57,244	51,709	41,364

* Para obtenção dos resultados foram realizados 3 ensaios para cada formulação.

Fonte: Dados coletados pelo autor

4 CONCLUSÃO

Através de ensaios químicos foi possível identificar a presença carbonato de cálcio na lama residual. O carbonato de cálcio do resíduo foi adicionado com sucesso por extrusão à Poliamida, comprovando a facilidade de processamento e incorporação no material.

Os resultados obtidos para a PA66 pura e os compostos, mostraram que com a incorporação do carbonato de cálcio, as propriedades de tração mostraram pequena redução em função do aumento do teor de pó de mármore, já em relação à resistência ao impacto, houve aumento desta propriedade. A densidade aumentou e o índice de fluidez

mostrou queda, melhorando a processabilidade dos compostos com o aumento do teor do carbonato de cálcio e em relação à PA66 pura.

Considerando os resultados, concluiu-se que o projeto é viável já que as propriedades obtidas foram satisfatórias e os benefícios ambientais são possibilitados.

REFERÊNCIAS

BRYDSON J.A. *Plastics Materials* Ed. Butterworths, 1988. p.123.

CARBONATO DE CÁLCIO. Disponível em: www.plastico.com.br/revista/pm370/cargas3. Acesso em Fev.2006.

_____. Disponível em:<<http://www.wikipedia.org>>. Acesso em mar.2006.

_____. Disponível em:<<http://www.msps.eng.br>>. Acesso em Fev.2006.

CHIODI FILHO,C. **Balço das exportações brasileiras de rochas ornamentais e de revestimento em 2004** – Novo recorde histórico de crescimento. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ROCHAS ORNAMENTAIS, 1º fev.2005, Espírito Santo, Anais...Espírito Santo, 2005. 1 CD-ROM.

EQUIPAMENTO DE CORTE (teares). Disponível em: <<http://www.marble.com.br>>. Acesso em Mar.2006.

EXTRUSORA DUPLA ROSCA. Disponível em: <<http://www.coperion.com>>. Acesso em: Abr. 2006.

GOBBO, L.A.; MELLO, I.S.C.; QUEIRÓZ, F.C.; FRASCÁ, M.H.B.O. **Aproveitamento de Resíduos Industriais.** In: MELLO, I.S.C. **A cadeia produtiva de rochas ornamentais e para revestimento no Estado de São Paulo.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo S.A., 2004. p.129-152.

GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. p.173

KOHAN, Melvin I. *Nylon Plastics Handbook*. 1. ed. Cincinnati: Hanser Publishers, 1995. [n.p.]

MANO, Eloísa B. **Polímeros como Materiais de engenharia**. Ed. Edgard Blucher Ltda, 1991. p. 97

MELLO, I.S.C. **A cadeia produtiva de rochas ornamentais e para revestimento no Estado de São Paulo**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo S.A., 2004. p.27-80.

MELLO, Roberta Monteiro. **Utilização do Resíduo Proveniente Do Acabamento e Manufatura de Mármore e Granitos como Matéria Prima em Cerâmica Vermelha**. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações Materiais – IPEN. 2006. 69p.

PEREZ, Gizela. **Poliamidificação**. Pesquisa Bibliográfica para apresentação de seminário da disciplina “Cinética de Polimerização I”. Faculdade de engenharia Química. Universidade estadual de Campinas. 2002. 19p.

POLIAMIDA. Propriedades Típicas. Disponível em: <<http://www.rhodia-ep.com.br>>. Acesso em: Mar.2006.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Ed. Artliber, 2000. p.173

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**, volume 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989. p.10

SENAI, Apostila. **Ciências e Tecnologia dos Polímeros II**, revisão 7. São Paulo, 2005. p.71.

WIEBECK Hélio; HARADA Júlio. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações**, Ed. Artliber, 2005. p. 169.

ABSTRACT

REUSE AND INCORPORATION OF THE MARBLE RESIDUE INTO POLIAMIDE 66

The residue of the marble industry, originated by manufacturing of marble products, was incorporated into Polyamide 66 (PA 66).

The composition of this residue is in the greatest part Calcium Carbonate, this characterization was obtained by an X-ray diffraction test.

The incorporation of the Calcium Carbonate into PA 66 was made in a twin screw extruder in three compositions charges with 10, 20 and 35 %, respectively.

The properties of traction, impact, density, contraction and rate flow were obtained as much as in pure PA66 as in composites.

There was improvement of properties of the impact in the composites with the increase of Calcium Carbonate and in comparison with pure PA66.

After the results analysis was concluded that the project is viable, because there was improvement of properties and the possible environmental benefits.

Key-Words: Marble Residue, Polyamide 66, marble industry