

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
MESTRADO EM ENERGIA

ANDERSON SALES PORTO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL COMO CARGA MINERAL
PARA A PRODUÇÃO DE TINTA**

SÃO MATEUS – ES
2015

ANDERSON SALES PORTO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL COMO CARGA MINERAL
PARA A PRODUÇÃO DE TINTA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia no Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Minoru Nascimento Yoshioka

SÃO MATEUS – ES
2015

ANDERSON SALES PORTO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL COMO CARGA MINERAL
PARA A PRODUÇÃO DE TINTA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia no Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo.

Aprovada em 15 de outubro de 2015.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Minoru Nascimento Yoshioka
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Ana Beatriz Neves Brito
Universidade Federal do Espírito Santo
Convidada

Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre
Universidade Federal Fluminense
Convidado

SÃO MATEUS – ES
2015

AGRADECIMENTOS

Desafio tão grande quanto escrever esta dissertação, foi utilizar apenas uma página para agradecer as pessoas que fizeram parte desta minha trajetória.

Agradeço a Deus, por me amparar nos momentos difíceis, mostrar os caminhos nas horas incertas e por me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais, meu eterno agradecimento; me deram a oportunidade do aprendizado, acreditaram em mim, e me acharam “o melhor” de todos, mesmo não sendo. Isso me fortaleceu e me fez tentar não ser “o melhor”, mas a fazer o melhor.

Aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados, meu agradecimento; a sua maneira, sempre me incentivaram e demonstraram orgulho.

Aos meus sogros, que sempre demonstraram orgulho do genro; em especial ao meu sogro que embora distante, está sempre perto.

A professora Dra. Ana Beatriz e ao meu orientador, professor Dr. Carlos Minoru, sou grato pelo apoio e compreensão; a valiosa orientação foi fundamental para a conclusão deste trabalho, obrigado por acreditarem em mim.

Aos amigos que fizeram parte desses momentos, em especial ao amigo Coró, pelo incentivo durante as nossas caminhadas e contribuições na dissertação.

À Universidade Federal do Espírito Santo e a todos os colegas e professores do mestrado pelo convívio e aprendizado.

O meu agradecimento mais profundo é dedicado aos meus filhos e a minha esposa. Tenho muito a agradecer aos meus filhos queridos: Lucas e Clara, não apenas pela compreensão das minhas ausências durante esta jornada, pela demonstração de carinho ou pelas palavras de incentivo que me enche de orgulho, mas principalmente por tudo o que me faz aprender a cada nova conversa, a cada gesto, a cada olhar, me mostrando que vale a pena todo o esforço. Amo muito vocês.

Por fim, quero agradecer a minha querida esposa, por ser tão importante na minha vida. Nos momentos mais difíceis, que não foram raros neste último ano, estive sempre a meu lado, com inúmeras ofertas de ajuda e me fazendo acreditar que eu chegaria no final desta difícil, porém gratificante etapa.

Sou grato por cada gesto carinhoso e ansioso para estar ao seu lado, com nossos filhos pelo resto da minha vida. Obrigado Adriana, meu amor.

RESUMO

A utilização de resíduos para a produção de novos produtos, além de reduzir o impacto dos processos produtivos sobre o meio ambiente, também ajuda para a redução do uso de recursos naturais e contribui para a economia de energia.

A lama de cal é um resíduo sólido gerado no processo de produção da celulose; ela é geralmente enviada para o aterro industrial como resíduo, no entanto, a lama de cal é composta principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3) e possui características propícias para um estudo mais aprofundado, visando o aumento de sua utilização. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura mostram o uso da lama de cal para correção de acidez do solo.

A partir desta perspectiva, o objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade da utilização da lama de cal como carga mineral na fabricação de tinta imobiliária à base de água e, como resultado desta utilização, demonstrar a oportunidade de economia de energia.

Neste trabalho, além do levantamento do consumo energético do processo de produção da carga mineral utilizada para a produção de tintas à base de água, seis amostras de lama de cal provenientes do processo de produção de uma indústria de celulose foram caracterizadas, e os resultados foram comparados com uma amostra padrão de carga mineral utilizada comercialmente para a produção de tintas, que também foi caracterizada. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), área de superfície específica, tamanho de partícula por difração a laser, pH, alvura, cor, teor de CaCO_3 e foram submetidas a análises de absorção de óleo, poder de cobertura e razão de contraste.

Amostras de tinta foram preparadas com a carga mineral padrão e com a lama de cal. As amostras de tinta foram submetidas a análises de pH, poder de cobertura, razão de contraste, alvura e cor.

A análise dos resultados, permitiu concluir que o resíduo industrial "lama de cal" pode ser utilizado como carga mineral para produzir tintas imobiliárias à base de água; além de proporcionar uma vantagem econômica na formulação da tinta, a sua utilização, contribui para a economia de energia, redução do impacto ambiental e uso de recursos naturais.

ABSTRACT

The use of waste materials in the production of new products, in addition to reducing the impact of production processes on the environment, it also helps to reduce the use of natural resources and contributes to energy savings.

Lime mud is a solid waste generated from the pulp production process; it is usually send to the industrial landfill as waste, however, lime mud is composed primarily of calcium carbonate (CaCO_3) and has favorable characteristics for further study in order to increase their use. Most studies in the literature show lime mud use for soil acidity correction.

From this perspective, the purpose of this work was to study the possibility of using lime mud as filler in waterborne architectural paints production and as, a result of such use, demonstrate energy savings opportunity.

In this work, in addition to the energy consumption survey of the mineral filler production process used to produce waterborne architectural paint, six lime mud samples from the production process of a pulp industry were characterized and the results were compared with a standard mineral filler sample used commercially for the paint production, it was also characterized. The samples were characterized by x-ray diffraction (XRD) analysis, x-ray fluorescence spectrometry (XRF), specific surface area, particle size by laser diffraction, pH, brightness, color, CaCO_3 content and they were subjected to oil absorption, hiding power and contrast ratio analysis.

Paint samples were prepared with standard filler and with lime mud. The paint samples were subjected to pH, hiding power, contrast ratio, brightness and color analysis.

An examination of the results, led to the conclusion that the industrial waste "lime mud" can be used as a mineral filler to produce waterborne architectural paints; besides providing an economic advantage in the paint formulation, its use contributes to energy savings, environmental impact reduction and use of natural resources.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1- Fluxo do processo de recuperação química.	6
Figura 2-2 - Estrutura cristalina da calcita	10
Figura 2-3 - Estrutura cristalina da aragonita.	11
Figura 2-4 - O ciclo do CaCO_3	13
Figura 2-5 - Processo de carbonatação tradicional para a produção de PCC.....	18
Figura 4-1 - Etapas estabelecidas para apresentar as técnicas e ensaios.	27
Figura 4-2 - Amostras preservadas para posteriores ensaios.	28
Figura 4-3 - Amostras preservadas acondicionadas em recipiente plástico.....	29
Figura 4-4 - Amostras acondicionadas em sacos plásticos estéreis Nasco™.....	29
Figura 4-5 - Identificação das amostras	30
Figura 4-6 - Esquema de ensaio para a obtenção do teor de CaCO_3	32
Figura 4-7 - Analisador LA-950 - Laboratório da indústria de carga mineral	36
Figura 4-8 - Escalas de cor L, a, b.	39
Figura 5-1 - Poder de cobertura da amostra 6 e da amostra padrão.	54
Figura 5-2 - Poder de cobertura da amostra padrão.	55
Figura 5-3 - Poder de cobertura da amostra de lama de cal.	55
Figura 5-4 - Difratoograma da lama de cal - amostra 1.....	58
Figura 5-8 - Poder de cobertura da tinta formulada - lama de cal e amostra padrão	62
Figura 5-9 - Poder de cobertura das tintas formuladas com a lama de cal	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Concentrações típicas de nutrientes e minerais da lama de cal.	8
Tabela 2-2 - Informações utilizadas nas análises de DRX referente a calcita.....	11
Tabela 2-3 - Consumo de insumos para a produção de 1 tonelada de PCC	15
Tabela 2-4 - Emissão de materiais para a produção de 1 tonelada de PCC.....	17
Tabela 4-1 - Fórmula para tinta imobiliária à base de água (látex premium).	41
Tabela 5-1 - Teor total de metais pesados nas amostras de lama de cal e padrão ..	47
Tabela 5-2 - Teor total de metais nas amostras de lama de cal e padrão.....	47
Tabela 5-3 - Teor de carbonato de cálcio nas amostras de lama de cal e padrão.	48
Tabela 5-4 - Resultados da caracterização das amostras - pH.....	49
Tabela 5-5 - Resultados da caracterização das amostras - absorção de óleo.	50
Tabela 5-6 - Resultados - distribuição tamanho de partícula das amostras.	51
Tabela 5-7 - Resultados da caracterização das amostras - área de superfície.....	53
Tabela 5-8 - Resultados da caracterização das amostras - razão de contraste.....	53
Tabela 5-9 - Resultados da caracterização das amostras - alvura.....	56
Tabela 5-10-Resultados da caracterização das amostras - cor.	57
Tabela 5-11 - Caracterização das amostras de lama de cal e amostra padrão	60
Tabela 5-12 - Resultados da caracterização das tintas formuladas - pH.	61
Tabela 5-13 - Resultados de razão de contraste das tintas formuladas.....	64
Tabela 5-14 - Resultados da caracterização das tintas formuladas - alvura.	65
Tabela 5-15 - Resultados da caracterização das tintas formuladas - cor.....	65
Tabela 5-16 Consumo energético total em 2014.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E TERMOS

ABRAFATI	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPC	Associação Brasileira de Produtores de Cal
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
BET	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
CETEC	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FRX	Fluorescência de Raios X
GRITS	Impurezas Presentes na Cal
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i> (Centro Internacional para Dados de Difração)
MESH	Representa o número de aberturas por polegada linear de uma tela
MME	Ministério de Minas e Energia
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PCC	<i>Precipitated Calcium Carbonate</i> (Carbonato de Cálcio Precipitado)
pH	Potencial Hidrogeniônico
SMELT	Fundido Resultante do Processo de Queima do Licor Negro na Caldeira de Recuperação
Tep	Tonelada equivalente de petróleo
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de incidência dos raios X em um cristal
d	Espaçamento interplanar (Å)
λ	Comprimento de onda
I	Intensidade dos picos de DRX (%)
hkl	Índices de Miller de planos cristalográficos
$CuK\alpha$	Radiação de cobre $K\alpha$ (Å)
2θ	Ângulo de Bragg
$d\Delta$	Variação da coluna de água
L, a, b	Coordenadas colorimétricas
$\%CaCO_3$	Teor de carbonato de cálcio da amostra (%)
V_a	Volume da água deslocada (mL)
V_p	Volume da água deslocada referente a amostra padrão (mL)
SSA	Área de superfície específica (m ² /g)
PSD	Tamanho médio de partícula (µm)
D	Valor da desadsorção (adimensional)
P	Massa da amostra (g)
C	Consumo energético envolvido na fabricação da carga mineral (tep/t)
C_e	Consumo energético específico total envolvido na fabricação da carga mineral (tep/t)
V	Volume de carga mineral em uma formulação de tinta (%)
P	Produção anual de tintas (l)
a	Consumo anual de eletricidade (tep/ano)
b	Consumo anual de combustível (tep/ano)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	2
2.1. SUSTENTABILIDADE.....	2
2.2. RESÍDUOS.	3
2.3. LAMA DE CAL.....	5
2.4. CARBONATO DE CÁLCIO	8
2.5. TINTAS.	20
3. OBJETIVO	26
3.1. OBJETIVO GERAL	26
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	27
4.2. PROCEDIMENTO DE COLETA DAS AMOSTRAS	27
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
4.4. FORMULAÇÃO DAS TINTAS.	40
4.5. ANÁLISE DAS TINTAS.	41
4.6. CÁLCULOS ENERGÉTICOS.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE CAL E DA AMOSTRA PADRÃO	46
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS FORMULADAS.....	61
6. CONCLUSÃO	67
7. TRABALHOS FUTUROS	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

A energia é essencial para o desenvolvimento econômico e social de qualquer nação, no entanto, a sua produção, manuseio e consumo provocam danos ambientais que, muitas vezes, são irreversíveis.

Podemos crescer a nossa economia e preservar o nosso planeta, ou esses dois são mutuamente exclusivos? É necessário encontrar uma maneira de equilibrar os dois e permitir que eles coexistam. Este equilíbrio pode ser possível não somente através do desenvolvimento de fontes alternativas de energia, mas também através de outras ações sustentáveis, como a utilização de resíduos para a fabricação de novos produtos.

A utilização de resíduos para a produção de novos produtos, além de reduzir o impacto dos processos produtivos sobre o meio ambiente, também ajuda para a redução do uso de recursos naturais e contribui para a economia de energia.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2012), a colheita, a extração e o processamento de matérias-primas utilizadas para a fabricação de novos produtos é uma atividade intensiva de energia. Reduzir ou quase eliminar a necessidade destes processos, significa, portanto, alcançar uma enorme economia de energia.

Na indústria de celulose, em uma das etapas da extração de celulose de madeira ocorre a recuperação da soda cáustica, gerando resíduos sólidos denominados *grits* e lama de cal (ASSUMPÇÃO *et al.*, 1988). Este resíduo de lama de cal é acondicionado em aterros industriais que geralmente estão localizados próximos as fábricas.

A lama de cal é constituída predominantemente do carbonato de cálcio (D'ALMEIDA, 1981); possui granulometria fina, se fragmenta facilmente e tem coloração acinzentada, sendo classificada como resíduo classe II; material não inerte, segundo a norma ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004). O carbonato de cálcio possui larga aplicabilidade em diversas áreas, são utilizados industrialmente em grandes quantidades como carga mineral na fabricação de materiais plásticos, borracha, tintas, papéis, medicamentos, etc.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, apresenta-se a fundamentação teórica que fornece elementos importantes para sustentar o estudo da utilização da lama de cal como carga mineral para a produção de tinta.

O capítulo inicia-se apresentando os principais conceitos referente a sustentabilidade, resíduos, lama de cal e carbonato de cálcio. Por fim, tem-se uma descrição sobre tinta que é o produto final deste trabalho.

2.1. SUSTENTABILIDADE

Conciliar o desenvolvimento econômico à preservação ambiental é um dos maiores desafios que o mundo enfrenta, em outras palavras, o desenvolvimento sustentável é um dos maiores desafios do século XXI.

De acordo com o Estudo Social e Econômico Mundial 2013 da Organização das Nações Unidas (ONU), nos últimos anos, os desafios globais para o desenvolvimento sustentável têm sido impulsionados por um amplo conjunto de megatendências, tais como a alteração dos perfis demográficos, a alteração da dinâmica econômica e social, avanços na tecnologia e tendências para a deterioração do meio ambiente. É necessária uma melhor compreensão das ligações entre essas tendências e as mudanças associadas a condições econômicas, sociais e ambientais.

Segundo ainda o mesmo estudo da ONU, um importante desenvolvimento sustentável surge a partir do insustentável padrão de produção e consumo que evoluíram nos países desenvolvidos, um padrão que está cada vez mais sendo seguido por países em desenvolvimento.

Dada complexidade deste cenário, ressalta a necessidade de se adotarem ações que contribuam para o equilíbrio, pois, o desequilíbrio destas tendências pode consumir pouco a pouco a base sobre a qual o crescimento econômico é construído e, a longo prazo, criar um buraco que irá engolir a sociedade, a economia e o meio ambiente.

Montibeller-Filho (2001) define o desenvolvimento sustentável como o “processo contínuo de melhoria das condições de vida (de todos os povos) enquanto

minimize o uso de recursos naturais, causando um mínimo de distúrbios ou desequilíbrios ao ecossistema”.

De acordo com Sandroni (1996), quando a economia cresce, a arrecadação de impostos aumenta, a produção sobe, e o consumo se expande; isso tudo tem reflexo no que é jogado fora. Aumentam os resíduos coletados e despejados nos aterros.

Desta forma, desenvolver de forma sustentável implica também em poupar os recursos naturais, reduzir a geração de resíduos e reciclar a maior quantidade possível de resíduos.

Neste contexto de sustentabilidade, destaca-se como relevante, o desenvolvimento de mecanismos que ajudem a reduzir o consumo dos recursos naturais, a reduzir a geração de resíduos e reciclar a maior quantidade possível de resíduos.

2.2. RESÍDUOS

De acordo com uma definição proposta pela Organização Mundial da Saúde (OMS), um resíduo é algo que seu proprietário não mais deseja, em um dado momento e em determinado local, e que não tem um valor de mercado (Valle, 1995).

Strauch e Albuquerque (2008) comenta que o aumento na quantidade de resíduos reflete a velocidade com que o homem retira do ambiente sem repor, consumindo boa parte e transformando outra parte em sobras superando a capacidade de absorção e reposição da natureza. O autor ainda salienta, que apesar do avanço nas tecnologias e das atividades humanas, a evolução na gestão dos resíduos continua em ritmo bem mais lento.

Para Bidone (1999) apud Fadini e Fadini (2001), países altamente industrializados como os Estados Unidos, em um ano se produzem mais de 700 kg de resíduos por habitante. No Brasil o valor médio, nas cidades mais populosas, é da ordem de 180 kg de resíduos por habitante.

De acordo com o relatório do departamento de desenvolvimento urbano do Banco Mundial (WORLD BANK, 2012), estima-se que a quantidade de resíduos sólidos subirá dos atuais 1,3 bilhões de toneladas por ano para 2,2 bilhões de

toneladas por ano até 2025. Grande parte do aumento irá acontecer em cidades de rápido crescimento nos países em desenvolvimento.

O mesmo relatório do Banco Mundial informa que o custo anual global para esta necessária gestão de resíduos sólidos deverá aumentar dos atuais 205 bilhões de dólares para 375 bilhões de dólares, com os maiores aumentos de custos nos países em desenvolvimento.

Segundo Hoornweg *et al.* (2013), as taxas de geração de resíduos sólidos estão crescendo rapidamente, continuando no mesmo ritmo, em 2100 irá exceder a 11 milhões de toneladas por dia, ou seja, três vezes mais do que a quantidade atual.

2.2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT – “lixo” ou “resíduos sólidos” podem ser definidos como “os restos das atividades humanas, considerado pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis, podendo se apresentar no estado sólido, semissólido ou líquido, desde que não seja passível de tratamento convencional” (MONTEIRO *et al.*, 2001).

No entanto, Demajorovic (1995) apud Pontes e Cardoso (2006, p.02) afirma que:

[...] existe uma diferença fundamental entre os termos “lixo” e “resíduo sólido”. Enquanto o primeiro não possui qualquer tipo de valor, sendo necessário o seu descarte, o segundo pode possuir valor econômico agregado, havendo possibilidade de se estimular seu reaproveitamento dentro de um processo produtivo apropriado”.

Ainda buscando colocar dentro de um limite conceitual, o termo “resíduo sólido” como entendemos no Brasil, significa:

Lixo, refugo e outras descargas de materiais sólidos, incluindo resíduos sólidos de materiais provenientes de operações industriais, comerciais e agrícolas e de atividades da comunidade, mas não inclui materiais sólidos ou dissolvidos nos esgotos domésticos ou outros significativos poluentes existentes nos recursos hídricos, tais como a lama, resíduos sólidos dissolvidos ou suspensos na água, encontrados nos efluentes industriais, e materiais dissolvidos nas correntes de irrigação ou outros poluentes comuns da água (MACHADO, 2002: 515).

De acordo com a norma ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos são classificados como perigosos, não inertes e inertes.

2.2.1.1. RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

Para os fins a que se destina o presente estudo, é importante ter em vista a definição de "resíduos sólidos industriais " descrita pela resolução número 313 de 2002 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2002), na qual informa que:

Os resíduos sólidos industriais são todos os resíduos que resultem de atividades industriais e que se encontrem nos estados sólido, semissólido, gasoso - quando contido, e líquido - cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

Além dos problemas ambientais, os resíduos sólidos industriais encarecem os custos de produção e, portanto, é um grande problema para as indústrias. Segundo Silva (1998):

A necessidade de cumprir às exigências de manejo e disposição de resíduos sólidos gerados nas atividades industriais, vem sendo imposta, nas duas últimas décadas, seja pelas leis ambientais ou movimentos ecológicos em todo o mundo, tornando – se um grande desafio para os sistemas produtivos.

2.3. LAMA DE CAL

Nas fábricas de celulose, durante o processo de transformação da madeira em celulose, são gerados alguns resíduos; entre eles é gerado um excesso de lama de cal oriundo do processo de caustificação (ZHANG; ZHENG & WANG, 2014).

De acordo com um estudo preparado pelo centro para economia sustentável, no qual identificou os principais resíduos oriundos do processo de produção da celulose e do papel, bem como, as oportunidades para reciclagem e reutilização; o excesso de lama de cal representa 59% de todos os resíduos gerados no processo de caustificação e de forma geral, 81% destes resíduos são depositados em aterros (BIRD e TALBERTH, 2008).

2.3.1. GERAÇÃO DE EXCESSO DE LAMA DE CAL

Para a melhor compreensão da geração de excesso da lama de cal, o processo de produção da celulose será dividido em três etapas: cozimento, recuperação e caustificação, que são mostrados no fluxo do processo de recuperação química, conforme a Figura 2-1.

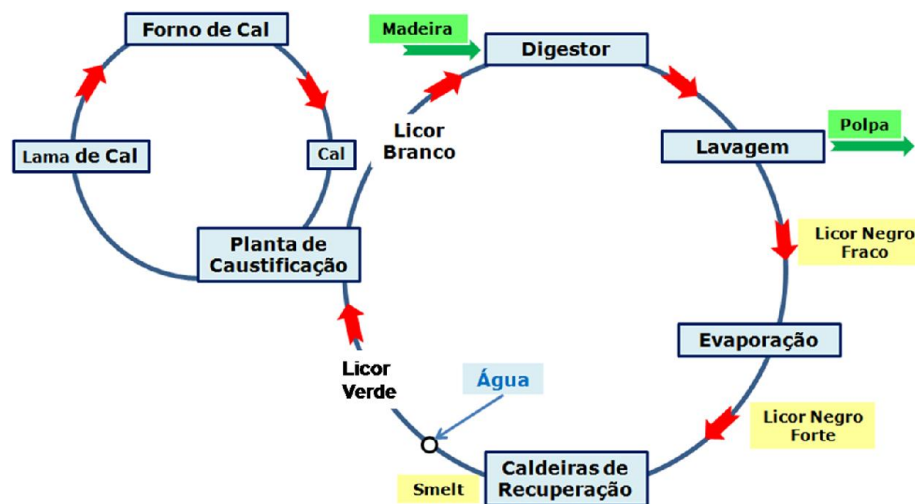


Figura 2-1- Fluxo do processo de recuperação química.

Fonte: VIEIRA, 2013.

2.3.1.1. COZIMENTO

Em um vaso pressurizado chamado digestor, a madeira sem casca é cozida na presença de um licor, solução composta por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio; durante o cozimento, ocorre a formação de licor negro fraco, que é uma solução aquosa constituída por compostos orgânicos e inorgânicos.

Ao fim do cozimento e após o processo de separação obtêm a pasta celulósica que é enviada para o setor de lavagem e depuração; o licor negro fraco é encaminhado para o processo de evaporação e posteriormente para o processo de recuperação.

2.3.1.2. RECUPERAÇÃO

Após o processo de evaporação, o licor negro fraco, agora chamado de licor negro forte é enviado à caldeira de recuperação onde é queimado formando um fundido, denominado "*smelt*" que logo após a dissolução, forma o chamado licor verde (Almeida *et al.*, 2007).

2.3.1.3. CAUSTIFICAÇÃO

O licor verde segue para os caustificadores onde é tratado com óxido de cálcio (CaO), também conhecido como cal virgem que, ao reagir com água forma hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). O Ca(OH)₂ converte o carbonato de sódio (Na₂CO₃), presente no licor verde, de volta em hidróxido de sódio (NaOH), recuperando assim o NaOH que é ingrediente do licor branco usado no cozimento (GROSSIL *et al.*, 2000).

Da caustificação do licor verde, ou seja, após a adição de óxido de cálcio (CaO), é extraída a lama de cal que é calcinada no forno para produzir o óxido de cálcio (RIBEIRO *et al.*, 2008).

O ciclo de recuperação é projetado para que não ocorra a geração de excesso de lama de cal, no entanto, o excesso de lama de cal pode ser gerado em virtude de capacidade limitada do forno de cal e durante os períodos de parada do forno (BIRD e TALBERTH, 2008).

Segundo Foelkel (2008), na indústria de celulose, a geração de lama de cal varia de 2 a 20 kg por tonelada de celulose produzida. Considerando a produção de 15,1 milhões de toneladas de celulose durante o ano de 2013 (BRACELPA, 2014); neste mesmo ano foram gerados de 30 a 302 mil toneladas de lama de cal.

2.3.2. COMPOSIÇÃO DA LAMA DE CAL

Apesar da lama de cal ser predominantemente constituída por carbonato de cálcio (D'ALMEIDA, 1981), também contém pequenas quantidades de carbonato de magnésio e outros minerais conforme demonstra a Tabela 2-1 (GASKIN *et al.*, 2012).

Tabela 2-1 - Concentrações típicas de nutrientes e minerais da lama de cal.

Minerais	Lama de cal
Nitrogênio (%)	0 - 0,2
P ₂ O ₅ (%)	1 - 1,2
K ₂ O (%)	0,2 - 1,4
Cálcio (%)	28 - 50
Magnésio (%)	0,2 - 1,0
Boro (ppm)	7,91
Cobre (ppm)	3 - 66
Zinco (ppm)	4 - 93
Enxofre (ppm)	0,19

Fonte: Adaptado de GASKIN et al., 2012.

Conforme descrito no guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose, a lama de cal é um dos principais resíduos gerados na indústria de papel e celulose e este resíduo apresenta características propícias para um estudo mais aprofundado visando ao aumento de sua reciclagem tais como a utilização como corretivos de solos, e outros usos (CETESB, 2008).

2.4. CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio (CaCO₃) é uma matéria-prima que está presente em grande quantidade na natureza; além de ser uma substância encontrada com frequência em ambientes geológicos, é também encontrada com frequência no mar, formando quantidades enormes de sedimentos oceânicos (MORSE, 2003). O carbonato de cálcio é um dos materiais mais abundantes encontrados em rochas sedimentares em todas as partes da superfície da terra (SEKKAL; ZAOUI, 2013); compreendendo aproximadamente 4% da crosta terrestre (DICKINSON *et al.*, 2002).

As plantas e os animais necessitam de carbonato de cálcio para formar seus esqueletos ou estruturas de sustentação, e até mesmo a humanidade moderna não podia imaginar a vida sem carbonato de cálcio (OMYA, 2014).

Quase todos os produtos, contém carbonato de cálcio ou possuem contato com o carbonato de cálcio enquanto está sendo produzido. De acordo com Luz e Lins (2008):

Nas atividades diárias, é comum o uso de produtos contendo carbonato de cálcio nas mais variadas aplicações, tais como: desde os materiais de construção civil à produção de alimentos; da purificação do ar ao tratamento de esgotos; do refino do açúcar à pasta de dentes; da fabricação de vidros e aço à fabricação de papéis, plásticos, tintas, cerâmica e tantos outros.

Carbonatos de cálcio naturais e sintetizados têm sido amplamente utilizados como agentes de enchimento, pigmentos e outros materiais funcionais de papel, alimentos, cosméticos e produtos produzidos a nível industrial (MORI *et al.*, 2009).

O carbonato de cálcio utilizado em escala industrial é geralmente extraído de jazidas de calcário.

O calcário é constituído basicamente de carbonato de cálcio, mas, se apresenta na natureza acompanhada de diversas impurezas como óxidos de ferro, alumínio e silício, que são benéficos, e outros como o óxido de magnésio, sódio e potássio que são na maioria das vezes indesejáveis (LIMA, 2011).

O carbonato de cálcio é um material polimórfico que possui, naturalmente, três estruturas cristalinas diferentes: a vaterita, a aragonita e a calcita. A seguir, iremos estudar a estrutura das três fases cristalinas do carbonato de cálcio, começando com a calcita que entre os três polimorfos do carbonato de cálcio, é um dos minerais mais comuns, sendo o constituinte principal de vastas formações de rochas sedimentares de calcário (BESSLER e RODRIGUES, 2008).

2.4.1. CALCITA

Segundo Gonzalo e López (2003), foi o físico australiano William Lawrence Bragg que em 1914 determinou por difração de raios-x a estrutura cristalina da calcita.

A calcita (CaCO_3) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza. O calcário encontrado extensivamente em todos os continentes é extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o Pré-Cambriano até o Holoceno (SAMPAIO & ALMEIDA, 2005).

Embora a forma cristalina do carbonato de cálcio possa alterar com a temperatura, a calcita é o polimorfo mais estável à temperatura e pressão ambiente, e, por conseguinte, o polimorfo mais comum encontrado em sistemas naturais (LEVY et al., 2011).

A estrutura cristalina da calcita foi sugerida por Maslen, Streltsov e Streltsova (1993) como sendo do tipo hexagonal e por De Leeuw e Parker (1998) como sendo do tipo romboédrica. A Figura 2-2 mostra a estrutura cristalina da calcita, onde, as esferas mais claras representam os átomos de oxigênio, as cinzas representam os átomos de cálcio e as pretas os átomos de carbono.

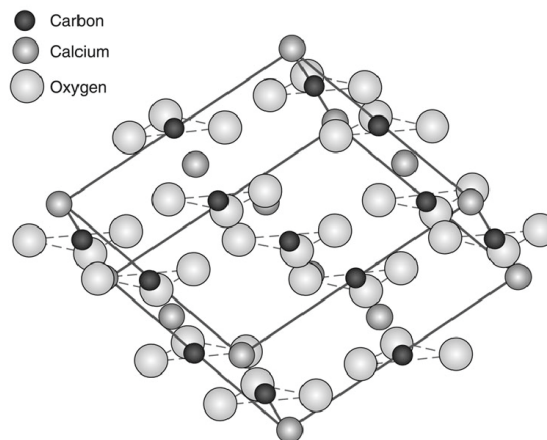


Figura 2-2 - Estrutura cristalina da calcita

Fonte: Indiana Geological Survey, 2013.

Sob a forma de calcita, este material tem uma propriedade ótica interessante: dupla refração (TILLEY, 2011). Isso ocorre quando um raio de luz desdobra em duas direções ao atravessar o cristal; quando um observador olha através do cristal, ele vê duas imagens de tudo por trás dele. A tabela 2-2 apresenta os dados do mineral calcita utilizados nas análises de DRX.

Tabela 2-2 - Informações utilizadas nas análises de DRX referente a calcita

Mineral	Fórmula	Composição química	Referências		
Calcita	CaCO ₃	Ca 40,04% C 12,00% O 47,96%	Mineralogy database, 2007.		
Mineral	Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å)				Referências
	2 θ	d(Å)	I(%)	hkl	
Calcita	29,399	3,0355	100,00	104	EFFENBERGER <i>et al.</i> , 1981.
	48,503	1,8753	29,67	116	
	39,407	2,2746	27,99	113	

Fonte: Adaptado de EFFENBERGER *et al.*, 1981.

2.4.2. ARAGONITA

A aragonita é menos estável do que a calcita e muito menos comum. Forma-se dentro de uma estreita faixa de condições físico-químicas, representada por baixas temperaturas (SAMPAIO & ALMEIDA, 2005).

Embora a aragonita tenha a mesma composição da calcita, os seus átomos estão dispostos de forma diferente. A aragonita apresenta a forma ortorrômbica conforme mostra a figura 2-3.

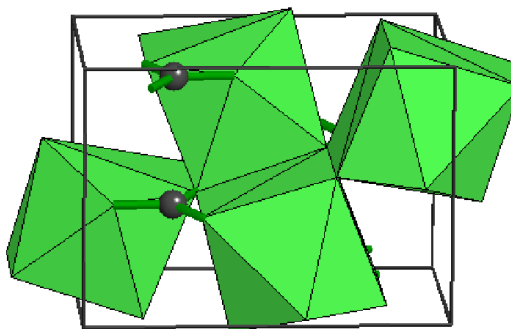


Figura 2-3 - Estrutura cristalina da aragonita.

Fonte: Colorado University, 2014.

O mineral aragonita foi descoberto e identificado, em 1797, na região de Aragón, Espanha, de onde veio o seu nome. A ocorrência de aragonita está vinculada a determinadas circunstâncias físico-químicas durante sua formação; por exemplo, é freqüentemente encontrado em depósitos calcários que resultam de águas termais (BESSLER & RODRIGUES, 2008).

2.4.3. VATERITA

A vaterita é um mineral pouco presente natureza (MORI *et al.*, 2008), possivelmente por causa da sua instabilidade. É um mineral raro e estável sob todas as condições conhecidas (DEER *et al.*, 1962, apud FRIEDMAN *et al.*, 1994).

De acordo com Wang e Becker (2009), se a vaterita permanecer em contato com uma solução aquosa, dentro de um dia, a vaterita se transforma em calcita, o polimorfo mais estável ou em aragonita (BISCHOFF, 1968, apud SHENG, X. *et al.*, 2005).

As partículas de vaterita possuem algumas propriedades únicas, tais como: é mais hidrófilo do que a calcita e a aragonita, têm grandes áreas de superfície específica e estruturas porosas (HLADNIK e MUCK, 2002). Por ser hidrofílico, tem sido estudada como um material na formação da hidroxiapatita para preparar ossos artificiais ou dentes (MAEDA *et al.*, 2003, apud MORI *et al.*, 2008).

Muitas são as controvérsias existentes em relação à estrutura cristalina da vaterita. Gibson (1925) citado por Kabalah-Amitai *et al.* (2013), mostrou que o padrão de difração de raios-x da vaterita é diferente da calcita e da aragonita. A estrutura do tipo hexagonal foi a primeira forma relacionada à vaterita como descrito por Olshausen (1925 apud KABALAH-AMITAI *et al.*, 2013).

Trinta e cinco anos depois, em 1960, Meyer (apud MEDEIROS *et al.*, 2007) forneceu a primeira descrição cristalográfica completa da vaterita e propôs uma célula unitária ortorrômbica. Anos depois, em 1962 Kamhi (apud DÍAZ *et al.*, 2010), apresentou uma estrutura com simetria hexagonal.

2.4.4. PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO PRECIPITADO

Os polimorfos do carbonato de cálcio (calcita, aragonita e vaterita) observados na natureza, podem ser produzidos a partir de processos controlados. O produto de uma síntese controlada que produz uma morfologia e o tamanho de partícula desejado, é chamado carbonato de cálcio precipitado.

Por causa do controle preciso das condições de reação na etapa de precipitação, o cristal e as propriedades da partícula, tais como a morfologia e distribuição de tamanho, podem ser adaptadas a aplicação pretendida (SPECIALCHEM S.A, 2013).

De maneira geral, existem dois tipos de carbonato de cálcio, o natural, aquele que é retirado da natureza e moído de acordo com a granulometria desejada, e o carbonato de cálcio precipitado, aquele em que um processo químico é utilizado para a fabricação do produto (WIBECK; HARADA; 2005).

A cadeia produtiva para a fabricação do PCC é basicamente composta pelo processo de calcinação, hidratação e carbonatação conforme mostra a figura 2-4.

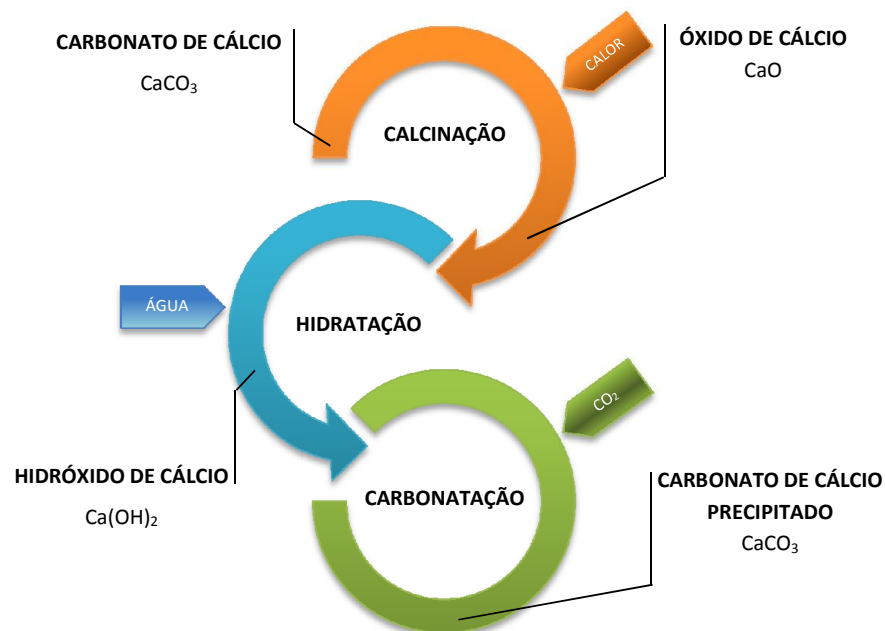


Figura 2-4 - O ciclo do CaCO_3 .

Fonte: Adaptado de Lhoist, 2014.

2.4.4.1. CALCINAÇÃO

A produção de carbonato de cálcio precipitado inicia-se com a extração do calcário (CaCO_3) que em seguida é calcinado em um forno onde se decompõe em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2), segundo a reação abaixo:



2.4.4.2. HIDRATAÇÃO

O óxido de cálcio (CaO) é hidratado com água produzindo o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), conforme a reação.



A produção do hidróxido de cálcio começa com o envio de cal armazenada em um silo para um tanque hidratador, neste tanque, sob agitação, a água é adicionada em função da temperatura desejada, formando assim, a solução de hidróxido de cálcio.

2.4.4.3. CARBONATAÇÃO

O carbonato de cálcio precipitado pode ser produzido, tanto pela adição de CO_2 a uma polpa de Ca(OH)_2 , quanto pela reação de um composto de carbonato solúvel com uma solução que contenha cálcio (WEN *et al.*, 2003).

O carbonato de cálcio precipitado pode ser atualmente produzido através de três processos distintos: processo "lime soda", processo de cloreto de cálcio e pelo processo de carbonatação; o processo mais utilizado é o processo de carbonatação, porque pode-se utilizar uma matéria-prima barata (TEIR *et al.*, 2005). Antes do processo de carbonatação, o hidróxido de cálcio é peneirado para remover as impurezas provenientes do calcário.

Após o peneiramento, o hidróxido de cálcio é enviado para um tanque, no qual sob agitação é borbulhado com o dióxido de carbono (CO₂) gás, promovendo a seguinte reação:



De acordo com Teir (2005), as fontes habituais de gás CO₂ para o processo de carbonatação são os gases de chaminé de usinas de energia, fornos de recuperação ou fornos de cal. Antes de ser comprimido para dentro do reator de carbonatação, o gás CO₂ é normalmente lavado e resfriado.

As fábricas de PCC, geralmente são instaladas dentro dos parques fabris; isto ocorre porque as fábricas de PCC precisam de uma fonte de CO₂. Além do CO₂, outros insumos são essenciais para a produção do PCC pelo processo de carbonatação, são eles o óxido de cálcio, a água e a energia elétrica.

2.4.4.4. ÓXIDO DE CÁLCIO

Dallarosa (2011) comenta que, o óxido de cálcio é o principal insumo do carbonato de cálcio precipitado. Teoricamente a produção de 1,0 kg de PCC consome 0,56 kg de CaO e 0,44 kg CO₂; no entanto, várias perdas no processo causam um consumo maior de matéria prima (MATTILA *et al.*, 2014).

De acordo com o documento de referência sobre as melhores técnicas disponíveis para a fabricação desenvolvido pela Comissão Europeia (2007), os valores reais do consumo de óxido de cálcio são mostrados na Tabela 2-3.

Tabela 2-3 - Consumo de insumos para a produção de 1 tonelada de PCC

Materiais	Quantidade	Quantidade média	Unidade
Óxido de cálcio	600 – 660	630	kg
Dióxido de carbono	500 – 800	650	kg
Água de processo	2,0 - 10,0	6,00	m ³
Energia - Combustível	0 - 7,5	3,75	GJ
Eletricidade	60 – 500	280	kWh
Resíduos sólidos	0,002 - 0,10	0,08	kg

Fonte: Adaptado de EUROPEAN COMMISSION, 2007.

2.4.4.5. ÁGUA

Na cadeia produtiva do carbonato de cálcio precipitado, a água é um dos principais insumos e está presente em toda cadeia produtiva; além de ser utilizada no processo de resfriamento e lavagem do dióxido de carbono, é utilizada em abundância no processo de hidratação do óxido de cálcio.

No processo de produção, o teor sólido do carbonato de cálcio precipitado é tipicamente aproximado a 20% (TEIR *et al.*, 2005); o restante é composto basicamente por água.

Ainda de acordo com o documento de referência sobre as melhores técnicas disponíveis para a fabricação desenvolvido pela Comissão Européia (2007), para produzir 1 tonelada de carbonato de cálcio precipitado, utiliza-se em média 6 m³ de água.

Gani; Jorgensen (2001) comentam que:

As regulamentações ambientais mais severas, preocupações sobre os efeitos a longo prazo em relação a saúde dos seres humanos e natureza, bem como a disponibilidade futura de recursos de água potável, são fatores importantes na condução de esforços para melhorias na redução de efluentes e na conservação de água nos processos de fabricação.

Neste sentido, esforços para implantar ações relacionadas à redução do consumo de água, contribui para o desenvolvimento sustentável.

2.4.4.6. ENERGIA ELÉTRICA

A energia é um insumo crítico para as indústrias de produção; de acordo com Mulhall e Bryson (2014), como a produção torna-se cada vez mais fragmentada, a gestão de insumos ao longo da cadeia de abastecimento é um fator significativo para a estabilidade e para a competitividade dos processos individuais e de toda a cadeia produtiva.

A produção de carbonato de cálcio precipitado através do método de carbonatação, é uma atividade intensiva de energia, principalmente por causa do processo de calcinação, onde no forno de cal são utilizadas temperaturas de até 1000°C (MATTILA *et al.*, 2014).

Segundo informações da Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC), compiladas pelo Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2007), o consumo energético específico total envolvido na fabricação de cal no Brasil é de 0,104 tep/t, ou 4,35 GJ/t, e o consumo específico de eletricidade é 15 kWh/t, que corresponde a 0,054 GJ/t, ou 0,00129 tep/t (CNI, 2010).

Conforme mostra a Tabela 2-3, a indústria de carbonato de cálcio precipitado, utiliza em média, aproximadamente 280 kWh de eletricidade, que corresponde a 0,024 tep e 3,75 GJ de combustível, que corresponde a 0,090 tep para produzir 1 t de carbonato de cálcio precipitado. O consumo energético específico total envolvido na fabricação de carbonato de cálcio é de 0,114 tep/t.

2.4.5. PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO PRECIPITADO - ASPECTOS AMBIENTAIS

As principais questões ambientais associadas a produção de carbonato de cálcio precipitado são: resíduos sólidos, emissões de poeira e consumo de energia (CEFIC, 2004 apud COMISSÃO EUROPÉIA, 2007).

Ainda de acordo com o documento de referência sobre as melhores técnicas disponíveis para a fabricação desenvolvido pela Comissão Européia (2007), os valores de emissão de materiais para o processo de produção de carbonato de cálcio precipitado são mostrados na Tabela 2-4.

Tabela 2-4 - Emissão de materiais para a produção de 1 tonelada de PCC.

Materiais	Quantidade	Quantidade média	Unidade
Dióxido de carbono	50 – 350	200	kg
Sólidos suspensos	1 – 30	15,5	kg
Resíduos sólidos	2 – 100	51	kg

Fonte: Adaptado de EUROPEAN COMMISSION, 2007.

Os resíduos sólidos consistem principalmente de carbonato de cálcio precipitado, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio e impurezas minerais provenientes do óxido de cálcio.

Conforme mostra a Figura 2-5, no processo de produção, a maior parte dos resíduos sólidos são provenientes do processo de carbonatação, no entanto, em alguns casos, a fabricação de um produto fora de especificação, pode também ser uma fonte de resíduos bastante significativa (EUROPEAN COMMISSION, 2007).

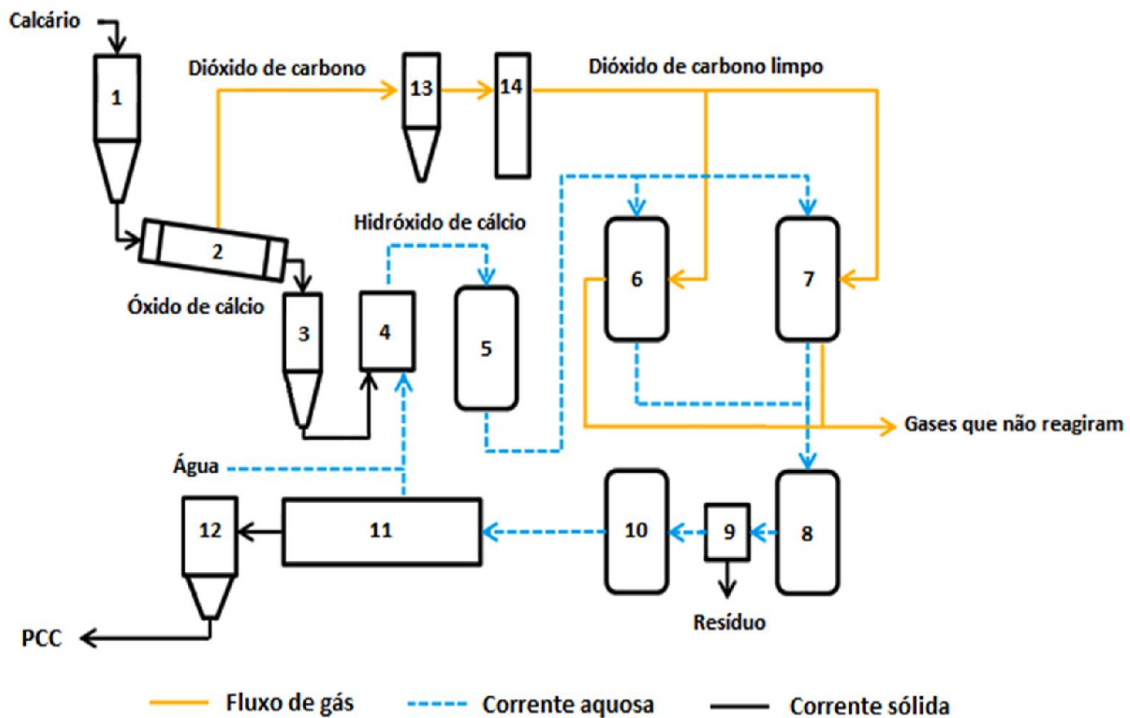


Figura 2-5 - Processo de carbonatação tradicional para a produção de PCC

1. Silo de calcário 2. Forno de cal 3. Silo de óxido de cálcio 4. Hidratador 5. Tanque de hidróxido de cálcio 6 e 7. Reatores de precipitação 8. Tanque pre-peneiramento 9. Peneira para separar os resíduos 10. Tanque pós peneiramento 11. Secador ou filtro prensa (opcional) 12. Silo ou tanque de PCC 13. e 14. Sistema de lavagem e resfriamento do dióxido de carbono.

Fonte: Adaptado de MATTILA et al., 2014.

2.4.6. APLICAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO NA INDÚSTRIA DE PAPEL

O carbonato de cálcio precipitado é utilizado em larga escala na indústria de papel; é avaliado em todo mundo como um agente de enchimento de baixo custo e,

devido a sua cor branca especial, como um pigmento de revestimento (KONTREC et al., 2008).

Conforme afirma Andrade (2006), suas principais aplicações, na indústria de papel, são como materiais de preenchimento no preparo de papel, como agente de cobertura para papel tipo “couché” e na composição de pastas mecânicas.

Teir *et al.* (2005) comenta que na indústria de papel, o carbonato de cálcio é utilizado para fornecer opacidade, alto brilho e melhor capacidade de impressão devido a sua boa receptividade de tinta.

Todos os papéis, exceto os do tipo absorvente, devem ter uma carga, cuja função é ocupar os espaços entre as fibras, dando uma superfície mais lisa, uma brancura mais brilhante, melhor recebimento da tinta e opacidade elevada (OLIVEIRA e MARTINS, 2009).

2.4.7. APLICAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO NA INDÚSTRIA DE TINTA

Nas formulações de tintas, as cargas minerais são substâncias inertes adicionadas para reduzir o custo da resina e para melhorar as suas propriedades físicas, de dureza, rigidez, propriedades ópticas, resistência à chama, propriedades térmicas e de resistência ao impacto (ÇAGLAR *et al.*, 2013).

Alua (2012) comenta que os carbonatos de cálcio, são carga minerais muito comuns que se caracterizam pelo baixo preço que apresentam. Na indústria de tintas, a carga mineral é também conhecida, por vezes, como pigmentos extensores (HEWITT, 1973).

Uma carga mineral ou pigmento extensor é utilizado na formulação da tinta para adicionar volume ou para modificar as propriedades físicas da tinta. Segundo Harness (1943 apud HEWITT, 1973):

Os pigmentos extensores são utilizados na formulação da tinta por várias razões, tais como na diluição do pigmento principal para a fabricação de tintas de baixo custo, para facilitar a suspensão, para aumentar a resistência à humidade, reforçar a película da tinta, para melhorar as propriedades de lixar, para aumentar a densidade do filme e para ajudar no enchimento dos poros, melhorando as propriedades da tinta.

Segundo a Associação Industrial de Minerais - Norte Americana (IMA-NA, 2014), como pigmento extensor, nas tintas o carbonato de cálcio pode representar até 30% em peso; são usados em ambas as tintas, à base de óleo e à base de água (OATES, 2007). Ciullo (1996) comenta que aproximadamente um milhão de toneladas destes minerais é anualmente utilizada na indústria de tintas e revestimentos.

Para Hewitt (1973), uma carga mineral pode ser substituído por outra, se todos os requisitos de especificações são preenchidos.

2.5. TINTAS

As tintas são consideradas um dos produtos que mais contribuem para a proteção, beleza e longevidade dos bens. É comum o contato com as tintas no dia-a-dia, sem percebemos da sua importância.

De acordo com a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI, 2013), a tinta é uma preparação, geralmente na forma líquida, cuja finalidade é a de revestir uma dada superfície ou substrato para conferir beleza e proteção. Verona (2004) comenta que:

Em uma definição genérica simplista descrita na obra *Dictionary of Scientific and Technical Terms* (1978), tinta é uma mistura de pigmentos e veículos, que juntos formam um líquido ou pasta que pode ser aplicada sobre uma superfície, formando um revestimento aderente que confere cor e proteção a esta superfície.

2.5.1. OS COMPONENTES DA TINTA

A tinta é formada basicamente por resinas, solventes, aditivos e pigmentos. A combinação destes elementos define as propriedades de resistência e aspecto, tipo de aplicação e custo final do produto (FAZENDA, 1995).

A composição da tinta é indicada no Quadro 2-1, na qual indica também, a função de cada um dos componentes.

Tipo	Componentes	Função típica
Veículo	Resina/Ligantes	É responsável por formar a película, ligando as partículas dos pigmentos, provendo a continuidade do filme, selando e protegendo a superfície na qual a tinta é aplicada.
	Solvente/diluente	É o meio pelo qual a tinta pode ser aplicada. São utilizados reduzir a viscosidade, com o objetivo de obter uma maior facilidade de aplicação, alastramento, etc.
Pigmento	Aditivos	Componentes que modificam as características das tintas ou conferem melhorias nas suas propriedades, são exemplos: antiespumantes, espessantes, coalescentes, biocidas, etc.
	Pigmento primário (partículas finas)	Fornece opacidade, cor e outros efeitos ópticos ou visuais. É, portanto, mais frequentemente utilizados por razões estéticas.
	Pigmentos adicionais (partículas grossas)	São utilizados para uma grande variedade de fins, incluindo, opacidade, espaçamento, redução de custo de matéria-prima e durabilidade da tinta.

Quadro 2-1- Os componentes básicos da tinta.

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da leitura de (LAMBOURNE e STRIVENS, 1999).

Conforme demonstra o Gráfico 2.5-1, em uma formulação típica de tinta à base de água, os produtos minerais, ou seja, os pigmentos e a carga, representam aproximadamente 23% da composição. A resina representa cerca de 25% da composição da tinta, os aditivos representam uma pequena fração (2%) e a maior fração da tinta é formada por água (50%).

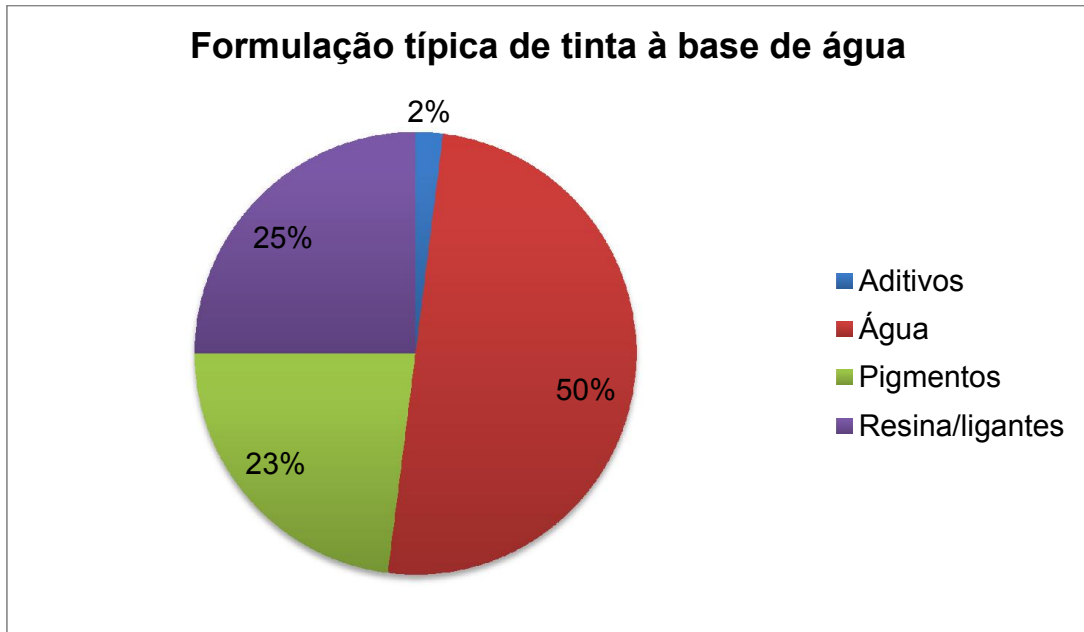


Gráfico 2-1 - Formulação típica de tinta à base de água.

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da leitura de (GREINER e VELEVA, 2004).

Conforme demonstra o Gráfico 2.5-2, em uma formulação típica de tinta à base de óleo, as resinas representam aproximadamente 40% do volume da tinta, o solvente representa cerca de 20%; se evapora e não faz parte do filme seco de tinta. Os produtos minerais, ou seja, os pigmentos e a carga, representam 38% da composição, e conferem propriedades de espaçamento, opacidade, alvura e durabilidade, além da redução de custos; os aditivos compreenderem uma fração ínfima, geralmente de 0,1% a 2% (FAZENDA, 1995).

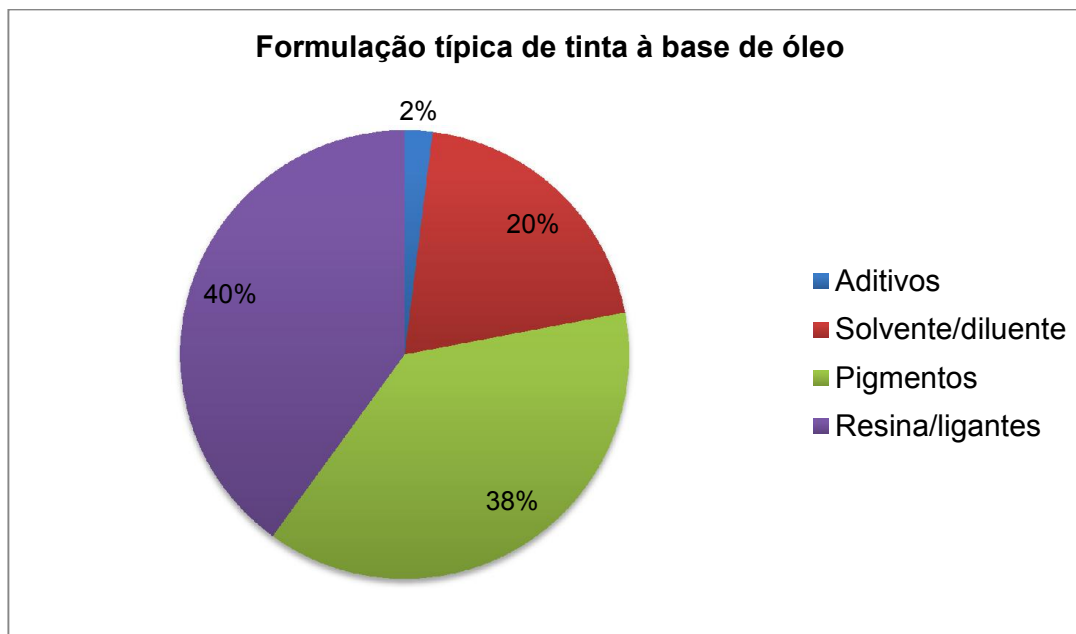


Gráfico 2.5-2 - Formulação típica de tinta à base de óleo.

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da leitura de (GREINER e VELEVA, 2004).

2.5.2. PIGMENTOS

Os pigmentos são partículas sólidas em forma de pó, constituídas por compostos orgânicos ou inorgânicos, de diferentes cores, ou fluorescentes (BENTLIN *et al.*, 2009). Os autores ainda afirmam que:

[...]. Os pigmentos conferem cor e poder de cobertura à tinta, aumentam a proteção e durabilidade da pintura, diminuindo o impacto dos fatores corrosivos da atmosfera, como radiação ultravioleta, umidade e gases corrosivos, afetando a viscosidade, o escoamento, a durabilidade, resistência e outras propriedades físicas. (BENTLIN *et al.*, 2009, p. 884).

Fazano (1995) comenta que, os pigmentos apresentam-se nos mais diversos tipos, cuja características variam em função da sua estrutura química, aspectos físicos e ópticos. Em relação a sua aplicação, classificam-se em pigmentos primários e extensores.

2.5.2.1. PIGMENTOS PRIMÁRIOS

Os pigmentos primários são formados por partículas finas, não voláteis e insolúveis no meio. Cunha (2012) comenta que, a propriedade de insolubilidade do

pigmento é importante para impedir que sua dispersão no meio possa incorrer em qualquer reação química com os demais componentes do produto.

São os pigmentos primários que proporcionam a brancura e as cores; são também os principais responsáveis pelo poder de cobertura da tinta (EASTAUGH *et al.*, 2004).

De acordo com Lambourne e Strivens (2009), o dióxido de titânio, é o principal pigmento branco em uso nas formulações de tinta. O dióxido de titânio, além de proporcionar uma brancura excepcional ao dispersar a luz, proporciona também, um alto poder de cobertura; no entanto, além de ser um pigmento caro (ACTON, 2012), de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC, 2010), o dióxido de titânio é um possível cancerígeno para os seres humanos.

2.5.2.2. PIGMENTOS ADICIONAIS

Os pigmentos adicionais, também conhecidos como, extensores ou “fillers”, são incorporados a tinta para uma variedade de propósitos. Estes pigmentos são relativamente baratos quando comparados ao dióxido de titânio ou a outros pigmentos coloridos (RALSTON, 1995).

Por possuir um custo relativamente baixo, os pigmentos adicionais, são utilizados em conjunto com outros pigmentos para fabricar uma tinta com um custo menor; considerando que o dióxido de titânio é um pigmento caro, seria muito difícil produzir uma tinta utilizando somente o dióxido de titânio como pigmento.

Segundo Lambourne e Strivens (2009), é muito mais econômico utilizar um extensor, tal como o carbonato de cálcio junto com o dióxido de titânio para conseguir brancura e opacidade em uma tinta à base de água decorativa.

Ciullo (1996) comenta que, as cargas minerais são utilizadas nas formulações, como material de enchimento, reduzindo a quantidade de dióxido de titânio, que é considerado um mineral relativamente caro, barateando o custo final da tinta. Segundo Trivedi *et al.* (1994):

Além da redução do custo, as cargas minerais são incorporadas nos materiais para modificar uma ou mais das seguintes propriedades: óticas, resistência química, ao fogo e a abrasão, dureza, densidade, características reológicas e físicas, entre outras.

Desta forma, a utilização da carga mineral, como por exemplo o carbonato de cálcio em conjunto com o dióxido de titânio, além de favorecer a fabricação de uma tinta com um custo menor, também contribui para melhorar o desempenho da tinta.

As cargas minerais comumente utilizadas são: Caulim, carbonato de cálcio, talco, sílica, mica, barita. As cargas minerais são usadas na fabricação de ambas as tintas; à base de óleo e à base de água (OATES, 2007).

2.5.3. O SETOR DE TINTAS

O mercado de tintas tem demonstrado um grande potencial e capacidade de crescimento. Segundo a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, tem se hoje um consumo *per capita* de aproximadamente 7 litros de tinta por habitante/ano; o Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas (ABRAFATI, 2014).

Ainda segundo a Abrafati:

O consumo *per capita* dessa fatia da população, que representa dezenas de milhões de pessoas, crescerá mais de 60% entre 2009 e 2020, segundo dados de um estudo da Federação do Comércio de Bens, Serviços e Turismo do Estado de São Paulo (ABRAFATI, 2014).

Conforme dados da ABRAFATI, o Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas, produzindo um volume de 1,426 bilhão de litros de tintas em 2013. O segmento de tintas imobiliárias é responsável pela maior parte da produção; representam 80% do volume total e 64% do faturamento anual (ABRAFATI, 2014).

As tintas imobiliárias mantêm um ritmo forte de vendas desde o segundo semestre de 2009, acompanhando o cenário da construção civil. A ABRAFATI estima que dos 1,4 bilhão de litros de tintas previstos para serem produzidos em 2014, 1,15 bilhão de litros serão tintas imobiliárias; o montante fabricado pelas indústrias deverá ser destinado especificamente para o segmento da construção civil brasileira (ABRAFATI, 2014).

3. OBJETIVO

3.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem o objetivo de estudar a possibilidade da utilização da lama de cal proveniente do processo de produção da celulose como carga mineral na fabricação de tinta e, como resultado desta utilização, demonstrar a oportunidade de economia de energia.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudar a possibilidade da utilização da lama de cal, como carga mineral para produzir tintas imobiliárias à base de água;
- ✓ Caracterizar a lama de cal com ênfase nas propriedades características da carga mineral aplicada a produção de tintas;
- ✓ Caracterizar uma amostra de carga mineral padrão (Carbonato de Cálcio Precipitado) para ser utilizada como referência;
- ✓ Comparar os resultados das propriedades da lama de cal com os valores da amostra padrão;
- ✓ Formular tintas a partir das amostras de lama de cal e da amostra padrão;
- ✓ Caracterizar as tintas formuladas e comparar os resultados;
- ✓ Quantificar o consumo energético do processo de produção da carga mineral utilizada na produção de tintas imobiliárias à base de água;
- ✓ Avaliar a quantidade de energia que pode ser economizada se a lama de cal for aplicada no lugar das atuais cargas minerais utilizadas na produção de tinta imobiliária à base de água.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, apresenta-se as técnicas aplicadas e os ensaios realizados no desenvolvimento da pesquisa. Conforme mostra a Figura 4-1, esta etapa foi desenvolvida em 5 fases.

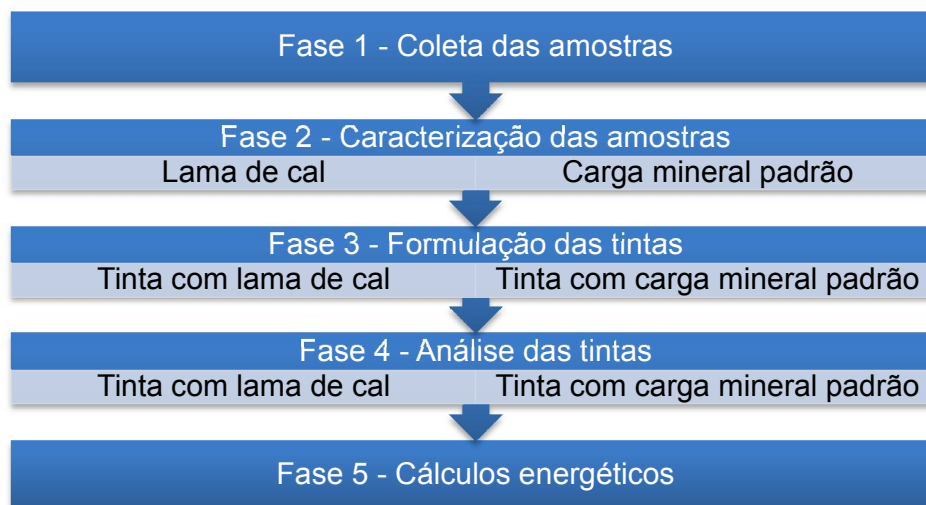


Figura 4-1 - Etapas estabelecidas para apresentar as técnicas e ensaios.

4.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA

Esta pesquisa foi desenvolvida entre o período de maio de 2012 a novembro de 2014. Para a realização da pesquisa utilizou-se as instalações de uma indústria produtora de carga mineral e também as instalações de uma indústria produtora de papel e celulose, ambas localizadas no estado da Bahia e divisa com a região norte do estado do Espírito Santo. Utilizou-se também as instalações de uma indústria produtora de tintas localizada no estado do Espírito Santo.

4.2. PROCEDIMENTO DE COLETA DAS AMOSTRAS

Com a finalidade de conhecer a composição e as propriedades químicas e físicas da lama de cal, coletaram-se 6 amostras de lama de cal. As amostras foram

coletadas na área de caustificação de uma indústria de celulose no período de 01 à 05/11/2012.

Uma amostra de carga mineral (carbonato de cálcio precipitado) que é comercialmente utilizada para a produção de tintas, foi utilizada neste estudo como padrão de referência. A amostra foi coletada no dia 01/11/2012 em uma indústria produtora de carga mineral, que comercializa os seus produtos para as principais indústrias produtoras de papéis e tintas.

4.2.1. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, durante a coleta das amostras, 2,0 kg de cada amostra foi acondicionada em saco plástico e foram identificadas de acordo com a data da coleta; em seguida, em laboratório, as amostras foram peneiradas em malha de 325 “mesh” para remoção de pedras e materiais grosseiros observados a olho nu.

Seguiu-se então, o processo de redução das amostras a pequenas porções representativas onde foram preservados 1/2 de cada amostra (Figura 4-2), para posteriores ensaios; o restante de cada amostra foi submetida a ensaios e formulação de tintas.



Figura 4-2 - Amostras preservadas para posteriores ensaios.

Todas as amostras preservadas para posteriores ensaios foram acondicionadas em recipiente plástico (Figura 4-3); as amostras submetidas a ensaios, foram acondicionadas em sacos plásticos estéreis Nasco™ (Figura 4-4).



Figura 4-3 - Amostras preservadas acondicionadas em recipiente plástico.



Figura 4-4 - Amostras acondicionadas em sacos plásticos estéreis Nasco™

Conforme mostra a Figura 4-5, as amostras de lama de cal, foram identificadas com a data de coleta e também foram numeradas de 1 a 6, seguindo a ordem cronológica de coleta; a amostra de carbonato de cálcio precipitado foi identificada com a data de coleta e nome "amostra padrão".



Figura 4-5 - Identificação das amostras

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Em laboratório, todas as amostras foram caracterizadas; as análises de metais e teor de carbonato de cálcio foram realizadas nos laboratórios de uma indústria produtora de papel e celulose; as medições de pH, absorção de óleo, alvura, cor, poder de cobertura, razão de contraste, determinação do tamanho de partículas e da área superficial específica, foram realizadas no laboratório de uma indústria produtora de carga mineral e as análises de difração de raios-x foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM /UFSCar).

Para a caracterização, foram utilizadas normas da ASTM (American Society for Testing and Materials), técnicas e procedimentos utilizados nas indústrias produtoras de papel e celulose, carga mineral e tintas.

4.3.1. LAMA DE CAL E AMOSTRA PADRÃO

A caracterização da lama de cal é muito importante, pois está intimamente relacionada com as propriedades da mesma; e, com base nas propriedades físicas e químicas da lama de cal foi possível verificar a sua aplicabilidade para a produção de tinta.

Nesta etapa, além da realização dos ensaios para a caracterização das amostras de lama de cal, também se realizaram ensaios para caracterizar o carbonato de cálcio precipitado que foi utilizado como padrão para fins de comparação.

4.3.1.1. ANÁLISES DE METAIS

As tintas podem conter elementos potencialmente tóxicos que apresentam riscos à saúde e ao meio ambiente. Os metais pesados podem estar presentes nas tintas tanto na forma de pigmentos com na forma de aditivos.

No Brasil, foi aprovado em 2008 o projeto de lei PLC 1/07 que determina que "tintas para pintura de imóveis e de uso infantil ou escolar, além de vernizes e materiais similares indicados para o mesmo tipo de aplicação, não poderão conter chumbo em concentração igual ou superior a 0,06%, em peso (Jornal da Tarde, 1995)".

Diante do exposto, a análise de metais das amostras de lama de cal é de suma importância no contexto deste trabalho. A determinação das concentrações em mg kg^{-1} de metais contidas nas amostras, foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-x; as análises foram realizadas no laboratório da indústria de papel e celulose onde foi utilizado um procedimento padrão da própria indústria.

4.3.1.2. TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO

Para a determinação do teor de carbonato de cálcio, utilizou-se o método de calcímetro de Bernard modificado, que baseia-se na análise volumétrica do dióxido de carbono, que é liberado durante a aplicação de uma solução de ácido clorídrico nas amostras.

Inicialmente, 5,0 g da amostra após ter sido triturada no almofariz, foi peneirada através de uma malha de 100 "mesh"; 0,4 g da amostra peneirada foram acondicionadas em um frasco de vidro. Em seguida, no mesmo frasco onde foi acondicionada a amostra, adicionaram-se 5,0 mL de ácido clorídrico diluído a 20%; sem atingir a amostra.

No calcímetro de Bernard adicionam-se 35 mL de água salinizada a temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C; na sequência, conectou-se o

frasco de vidro a coluna de água evitando-se ainda o contato entre o ácido clorídrico e a amostra. Ajustou-se o nível de água até que na bureta esse nível alcançasse a marca zero.

Em seguida, misturou-se o ácido clorídrico a amostra, agitando-se suavemente por 1 minuto para ocorrer a reação que produz o gás carbônico, que por sua vez faz com que a coluna de água se desloque ($d\Delta$) (Figura 4-6).

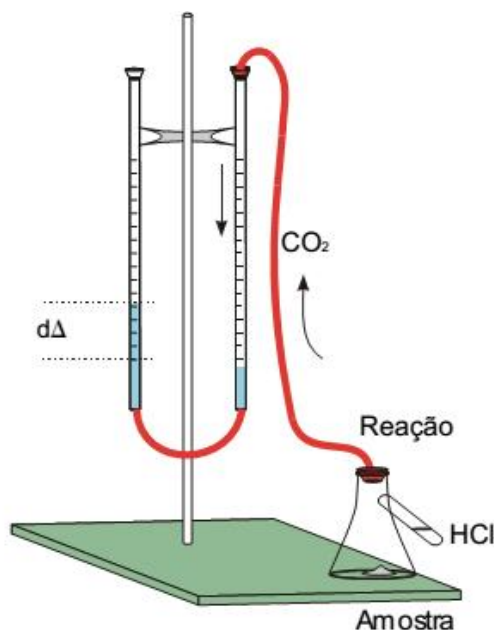


Figura 4-6 - Esquema de ensaio para a obtenção do teor de CaCO_3

Fonte: MAIA et al. (2011)

Primeiramente mediu-se o volume deslocado da água para uma amostra de concentração conhecida de carbonato de cálcio precipitado. Todas as amostras em estudo, foram submetidas ao mesmo procedimento analítico acima descrito, para determinação do teor de carbonato de cálcio.

O teor de carbonato de cálcio das amostras foi medido indiretamente através da seguinte equação:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V_a(\% \text{CaCO}_3 \text{ padrão})}{V_p} \quad (4)$$

Onde:

% CaCO_3 = corresponde ao teor de carbonato de cálcio da amostra;

V_a = volume da água deslocada pelo gás carbônico produzido pela reação do ácido clorídrico com o carbonato de cálcio contido na amostra;

% CaCO_3 padrão = é o teor de carbonato de cálcio da amostra padrão;

V_p = volume da água deslocada pelo gás carbônico produzido pela reação do ácido clorídrico com o carbonato de cálcio contido na amostra padrão.

As análises foram realizadas no laboratório da indústria de papel e celulose.

4.3.1.3. pH

A determinação do pH das amostras é importante pois, em uma tinta à base de água, o pH é uma propriedade fundamental a ser controlada. De acordo com Paul (1985) apud Castro (2009), para uma mesma carga, uma característica levemente alcalina, com um pH em torno de 8,0 é necessária para uma maior estabilidade do material.

Os valores de pH das amostras foram determinados através do método potenciométrico; um eletrodo foi imerso em uma solução contendo 100 mL de água deionizada, com 2 g da amostra homogeneizada. Para a determinação dos valores de pH, foi utilizado um pHmetro da marca Gehaka, modelo PG1800 calibrado com solução tampão de pH 7,0 e pH 10,0.

Os parâmetros utilizados para a determinação do pH das amostras foram baseados nos métodos utilizados na indústria produtora de carga mineral.

4.3.1.4. ABSORÇÃO DE ÓLEO

O termo absorção de óleo refere-se à quantidade de óleo de linhaça que deve ser utilizada para uma determinada quantidade de amostra seca, a fim de formar uma pasta.

A análise de absorção de óleo é muito utilizada na indústria de tintas, uma vez que fornecem informações importantes para a formulação das tintas, tais como a quantidade necessária de dispersante e a quantidade necessária de veículos (óleos

e/ou resinas) para diferentes pigmentos. Se um determinado pigmento possui um valor elevado de absorção de óleo, significa que o pigmento irá necessitar de uma quantidade elevada de veículo para dispersão (SCHOFF, 2009).

A análise de absorção de óleo foi realizada de acordo com o método de ensaio para a absorção de óleo de pigmentos, descrito pela norma ASTM D 281-95 (*Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-out*), norma esta, que é utilizada na indústria de tintas.

Para sua realização é pesada uma massa de $(1,00 \pm 0,01)$ g da amostra que é transferida para uma placa de vidro; em seguida, o óleo de linhaça é adicionado gradualmente, gota a gota na amostra que com o auxílio de uma espátula é misturada até formar uma pasta homogênea.

Esse procedimento é repetido até que ocorra a absorção total do óleo pela amostra onde se alcança o chamado ponto de rolagem, concluindo assim o teste. O resultado é expresso em gramas de óleo requeridas para 100 g de amostra.

4.3.1.5. ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A carga mineral nunca é utilizada sozinha, mas sempre na aplicação de algum meio e, portanto, ocorre uma interação entre as partículas da carga mineral com o meio onde a mesma está sendo aplicada. A superfície da carga mineral é, portanto, também envolvida nesta interface e desta forma, é uma propriedade importante na especificação de carga mineral para a produção de tintas.

A área de superfície específica das amostras foi determinada por adsorção de nitrogênio usando o método BET. O equipamento da marca Micromeritics, modelo Flowsorb II 2300 do laboratório da indústria produtora de carga mineral foi utilizado para determinar a área de superfície específica das amostras.

Para determinar a área de superfície específica das amostras, foi utilizado um procedimento padrão da indústria produtora de carga mineral. Inicialmente, colocou-se 0,5 a 1,0 g da amostra dentro do tubo de teste; em seguida, no próprio equipamento, uma manta de aquecimento foi colocada no tubo de teste e a temperatura foi ajustada em 200°C.

Após 40 minutos, a manta de aquecimento foi removida e o tubo de teste foi imergido por um período de 15 a 20 segundos, em um recipiente contendo nitrogênio

líquido onde concluiu-se o processo de adsorção. O valor de adsorção informado pelo equipamento foi registrado.

Em seguida, o recipiente contendo nitrogênio líquido foi removido e o tubo de teste foi imergido em um recipiente contendo água a temperatura ambiente por um período de 15 a 20 segundos, onde concluiu-se o processo de desadsorção. O valor de desadsorção informado pelo equipamento foi registrado.

Os valores da área de superfície específica das amostras foram determinados através da seguinte equação:

$$SSA = \frac{D}{P} \quad (5)$$

Onde:

SSA = Área de superfície específica (m²/g)

D = Valor da desadsorção.

P= Massa da amostra (g)

A área de superfície específica é a área de superfície de um grama do material considerado e, por conseguinte, os resultados são expressos em m²/g.

4.3.1.6. TAMANHO DA PARTÍCULA

Na formulação de tintas, algumas propriedades são dependentes do tamanho da partícula do pigmento, tais como a opacidade, a viscosidade e a estabilidade da dispersão (RAWLE, 2002).

A análise para a determinação do tamanho das partículas das amostras, foi realizada no laboratório da indústria produtora de carga mineral onde utilizou-se o analisador de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser da marca Horiba®, modelo LA-950 (Figura 4-7). Para as análises das amostras, utilizou-se um procedimento padrão da indústria de carga mineral.

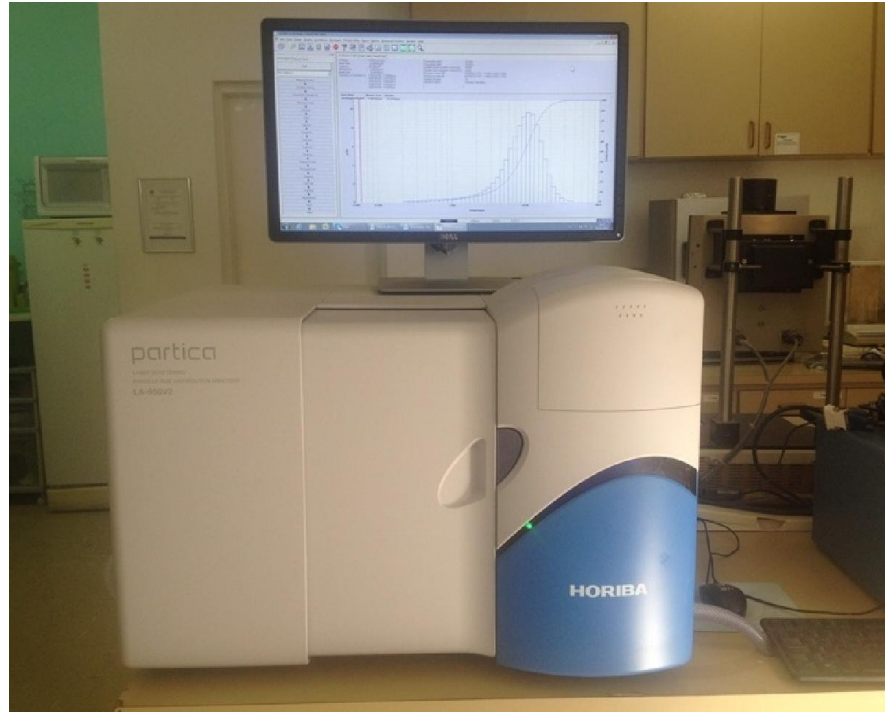


Figura 4-7 - Analisador LA-950 - Laboratório da indústria de carga mineral

O analisador modelo LA-950 mede o ângulo e a intensidade da luz dispersa a partir das partículas na amostra analisada; esses dados são transformados em informações de tamanho de partícula (HORIBA, 2007).

Os resultados foram expressos graficamente, em coordenadas de distribuição percentual e mássica em função do tamanho das partículas. No que se diz respeito a partículas esféricas, como as esferas de vidro, ou quase esféricas, como o carbonato de cálcio, o tamanho da partícula é definido pelo diâmetro (CASTRO, 2009).

As cargas minerais correspondem a uma população de partículas de tamanho variável. Sendo assim o termo "tamanho" somente será correto em se tratando de partículas em uma população monodispersa.

O diâmetro mediano (D50), utilizado para caracterizar o tamanho da população de partículas, é definido como sendo a dimensão onde a metade da massa da população é inferior a um determinado diâmetro (SOARES, 2012). O diâmetro mediano (D50), é o tamanho para o qual 50% das partículas na distribuição são menores e 50% são maiores.

Propriedades físicas como alvura, viscosidade, opacidade e brilho, são influenciadas pela forma e tamanho das partículas. Para Alberici (2000) apud Castro (2009), o tamanho das partículas é essencial para a avaliação da carga mineral.

4.3.1.7. PODER DE COBERTURA

O método de ensaio para a determinação do poder de cobertura é utilizado na indústria de tintas para avaliar a capacidade que um pigmento possui em ocultar a superfície na qual foi aplicada.

O poder de cobertura pode ser qualitativamente definida como a propriedade de um pigmento que lhe permite fazer desaparecer qualquer fundo sobre o qual possa ser espalhado, ou seja, quanto maior for o poder de cobertura do pigmento menor será a quantidade de luz que atravessará o produto final.

O pigmento produz poder de cobertura no filme pelas suas propriedades de absorção de luz. Os pigmentos brancos proporcionam opacidade por espalhamento de luz visível; os pigmentos coloridos proporcionam opacidade mediante a absorção de luz.

A avaliação do poder de cobertura das amostras, foi realizada através da comparação visual entre as amostras analisadas e uma amostra padrão. Neste trabalho, à avaliação do poder de cobertura das amostras de lama de cal foram realizadas através da comparação com uma amostra padrão de carga mineral.

Para avaliar o poder de cobertura, 8,0 g de amostra foram adicionadas em um béquer limpo e seco, em seguida, 15 g de água destilada foram adicionadas a amostra; com o auxílio de um pincel, a mistura foi homogeneizada por cinco minutos.

Após a homogeneização da mistura, 2,0 g de resina aditivada com antiespumante foram adicionadas a mistura e homogeneizadas por mais cinco minutos. Em seguida, com o auxílio de um extensor de 100 μm , a mistura e a amostra padrão foram aplicadas, lado a lado em uma cartela de opacidade modelo 5C da marca Leneta; aguardou-se a amostra secar à temperatura ambiente; a amostra de melhor cobertura foi observada a olho nu, sobre a área preta.

4.3.1.8. RAZÃO DE CONTRASTE

Este método expressa o valor do poder de cobertura na forma numérica. É a razão de incidência de luz e sua reflexão.

Para a determinação da razão de contraste, a preparação das amostras seguiu o mesmo método utilizado para o ensaio de determinação do poder de cobertura. Com o auxílio de um extensor de 100 µm, uma película úmida de cada amostra foi aplicada na cartela de opacidade.

Após a obtenção da película seca, um colorímetro da marca HunterLab, modelo D25, foi utilizado para medir a quantidade de luz refletida pela área branca da cartela e, em seguida, pela área preta da cartela. O resultado foi avaliado através da razão da quantidade de luz refletida da área preta pela quantidade de luz refletida pela área branca. Para cada repetição, foi utilizada a média de três repetições para avaliação da razão de contraste das amostras.

4.3.1.9. ALVURA

Os valores de alvura das amostras foram determinados através de um espectrofotômetro para medidas de refletância a 457 nm segundo a metodologia utilizada pela indústria produtora de carga mineral. Foi utilizado um aparelho Datacolor Elrepho; esta etapa foi realizada no laboratório da indústria de carga mineral.

Para cada repetição, de todos os tratamentos analisados, foi utilizada a média de três repetições para avaliação da alvura das amostras.

4.3.1.10. COR

Para determinar a cor das amostras, foi utilizado um procedimento padrão da indústria produtora de carga mineral. Inicialmente, 4,0 g da amostra foram colocadas em um acessório do colorímetro que apoiado sobre uma placa de vidro, foi gradualmente prensado por um período de 10 segundos.

Em seguida, a cor da amostra prensada foi determinada através de leitura direta em um colorímetro da marca HunterLab, modelo D25, previamente calibrado,

utilizando-se a escala L, a, b do sistema Hunter (Figura 4-8) e abertura da célula de medida de 30 mm. Para cada repetição, de todos os tratamentos analisados, foi utilizada a média de três repetições para avaliação da cor das amostras.



Figura 4-8 - Escalas de cor L, a, b.

Fonte: HunterLab, 2012.

Hunter L, a, b é uma escala com base na teorias das cores opostas. Esta teoria supõe que os receptores do olho humano percebem as cores como os seguintes pares de opostos:

- ✓ o valor "L" indica o nível de claro ou escuro;
- ✓ o valor "a" o nível de coloração vermelha ou verde;
- ✓ o valor "b" indica o nível de coloração amarelo ou azul.

Todos os três valores são necessários para descrever completamente a cor de um objeto (HunterLab, 2012).

4.3.1.11. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Através da análise por difração de raios-x, são identificadas as fases cristalinas do material, ou seja, os compostos cristalinos presentes nas amostras de lama de cal. O objetivo da aplicação desta técnica é identificar a composição das fases cristalinas presentes nas amostras.

Foram submetidas à análise duas amostras de lama de cal (amostra 1 e amostra 4) e uma amostra padrão. As análises de difração de raios-x foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM /UFSCar).

Para as análises, utilizou-se o método do pó em um difratômetro da marca Siemens, modelo D5000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Usou-se a técnica de varredura contínua, com intervalo 2θ variando de 5 a 90° .

As fases cristalinas presentes nos difratogramas foram identificadas pela comparação com padrões difratométricos de minerais do banco de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data). Nesta etapa foram verificados todos os picos dos difratogramas, porém, para a finalidade de caracterização mineralógica, verificaram-se os três picos mais intensos dos materiais (BRINDLEY; BROWN, 1980 apud MARTINS, 2010).

A confirmação da identificação e quantificação das fases cristalinas constituintes das amostras foi realizada por meio do programa computacional Match! (BRANDENBURG; PUTZ, 2003).

4.4. FORMULAÇÃO DAS TINTAS

Em um laboratório de uma indústria produtora de tintas, uma parte das amostras foi utilizada para a formulação de tintas.

Foram realizadas seis formulações de tinta imobiliária à base de água; sendo, duas formulações de tinta látex na cor branca, duas formulações na cor vermelha e duas formulações na cor verde.

Com o objetivo de comparar os resultados de caracterização das tintas formuladas a partir da lama de cal com as tintas formuladas a partir da amostra padrão, foram formuladas uma tinta de cada cor utilizando-se a amostra padrão como carga mineral; e as outras três formulações utilizando-se a lama de cal como carga mineral; foi produzido 1,0 kg de cada formulação de tinta.

Optou-se pela formulação de tinta da linha imobiliária à base de água, pois, existe um movimento atual em direção ao uso de tintas à base de água devido a crescente preocupação com a conservação e proteção ao meio ambiente (CASTRO, 2009). Além disso, as tintas imobiliárias mantêm um ritmo forte de vendas desde

o segundo semestre de 2009, acompanhando o cenário da construção civil e são responsáveis pela maior parte da produção, conforme descrito no item 2.5.3.

Para a produção das tintas em laboratório, foi utilizada uma fórmula já pré-estabelecida pela indústria de tintas; fórmula esta, já utilizada no processo de produção das tintas comercializadas por esta indústria. Conforme a Tabela 4-1, foi utilizada uma fórmula para a produção de tinta imobiliária à base de água (látex premium).

Tabela 4-1 - Fórmula para tinta imobiliária à base de água (látex premium).

Componentes	Volume
Água	44,00%
Resina	16,00%
Carga Mineral	30,00%
Dióxido de titânio	6,00%
Dispersante	0,56%
Bactericida	0,20%
Fungicida	0,20%
Antiespumante	0,20%
Coalescente	0,72%
Espessante	0,80%
Amina	0,24%
Nitrito de sódio	0,05%
Aguarrás	1,00%
Total	100%

Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados fornecidos pela Indústria produtora de tintas.

4.5. ANÁLISE DAS TINTAS

Para verificar a possibilidade de substituir as atuais cargas minerais (caulim, carbonato de cálcio, talco, sílica, mica, barita, etc.) pela lama de cal na produção de tintas imobiliárias, é fundamental verificar a influência da lama de cal nas propriedades da tinta.

Desta forma, para verificar a influência da lama de cal nas propriedades da tinta, utilizou-se como padrão para comparação, as tintas imobiliárias à base de água (látex premium) formuladas com a carga mineral padrão (amostra padrão), já utilizada pelo fabricante de tintas.

De acordo com o programa setorial de qualidade de tintas imobiliárias coordenado pela ABRAFATI, cujo principal objetivo é elaborar mecanismos que garantam que as tintas imobiliárias colocadas no mercado apresentem desempenho satisfatório; a norma NBR 15079 (ABNT, 2011) que especifica os requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais, é a base normativa para verificar a qualidade das tintas imobiliárias. Considerando estas informações, neste estudo, realizou-se ensaios de poder de cobertura em todas as tintas formuladas.

A carga mineral além de influenciar no poder de cobertura da tinta, pode também interferir nas propriedades óticas da mesma. Segundo Breitbach (2009), as cargas minerais, em função do seu elevado índice de refração e opacidade, absorvem e refletem os raios solares incidentes.

Além das propriedades óticas, a análise da propriedade pH também é importante. De acordo com Dumitru e Jitaru (2010), uma tinta a base de água com um pH entre 8,0 e 9,0 proporciona uma estabilidade segura para a pintura, e evita a formação de bactérias e fungos que se desenvolvem em meio aquoso a um pH abaixo de 8,0. Embora o pH seja uma propriedade importante na indústria das tintas, um estudo aprofundado desta propriedade não fará parte do escopo do atual estudo, ela será somente utilizada para verificar se as tintas produzidas com a lama de cal, estão dentro dos padrões recomendados.

Considerando as informações acima, além do ensaio de poder de cobertura recomendado pela ABRAFATI; em laboratório, as análises de pH, alvura, cor e razão de contraste, foram realizadas em todas as tintas. Procedimentos utilizados nas indústrias produtoras de carga mineral e tintas foram utilizados para a realização dos ensaios; as leituras óticas foram feitas a partir de pintura em cartelas de opacidade.

4.5.1. PODER DE COBERTURA

A determinação do poder de cobertura das tintas formuladas, foi realizada através da comparação visual entre a tinta formulada com a amostra de lama de cal e

a tinta formulada com a amostra padrão. O ensaio de poder de cobertura foi realizado no laboratório de uma indústria de tintas onde utilizou-se um procedimento padrão da própria indústria.

Inicialmente, em uma cartela de opacidade modelo 5C da marca Leneta, aplicou-se lado a lado uma camada de aproximadamente 100 μm de espessura de tinta formulada com a amostra de lama de cal e uma camada de tinta formulada com a amostra padrão. Em seguida, aguardou-se a amostra secar à temperatura ambiente; a amostra de melhor cobertura foi observada a olho nu, sobre a área preta.

4.5.2. RAZÃO DE CONTRASTE

Para a análise da razão de contraste das tintas formuladas, utilizou-se o mesmo método aplicado nas amostras de lama de cal e amostra padrão descrito no item 4.3.1 deste estudo.

4.5.3. ALVURA

Para determinar a alvura das tintas formuladas, foi utilizado um espectrofotômetro para medidas de refletância a 457 nm segundo a metodologia utilizada pela indústria produtora de carga mineral. Foi utilizado um aparelho Datacolor Elrepho; esta etapa foi realizada no laboratório da indústria de carga mineral.

4.5.4. COR

Para determinar a cor das tintas formuladas, foi utilizado um procedimento padrão da indústria produtora de carbonato de cálcio. Inicialmente, 50 mL da tinta formulada foi colocada em um acessório do colorímetro onde a cor da tinta foi determinada através de leitura direta em um equipamento da marca HunterLab, modelo D25, previamente calibrado. Para cada repetição, de todos os tratamentos analisados, foi utilizada a média de três repetições para avaliação da cor.

4.5.5. pH

Os valores de pH das tintas formuladas foram determinados através do método potenciométrico; um eletrodo foi imerso em uma amostra contendo 50 mL de tinta. Para a determinação dos valores de pH, foi utilizado um pHmetro da marca Gehaka, modelo PG1800 calibrado com solução tampão de pH 7,0 e pH 10,0.

Os parâmetros utilizados para a determinação do pH das amostras foram baseados nos métodos utilizados na indústria de tintas. As tintas produzidas foram preservadas para posteriores ensaios.

4.6. CÁLCULOS ENERGÉTICOS

Conforme descrito no capítulo 2.4, principalmente por causa do processo de calcinação, a produção do PCC (carga mineral) é uma atividade intensiva de energia, e, portanto, para estudar a possibilidade de economia de energia através da substituição das atuais cargas minerais pela lama de cal, é fundamental quantificar o consumo energético do processo de produção da carga mineral utilizada na produção de tintas imobiliárias à base de água.

Para a determinação do consumo energético utilizou-se as informações descritas neste estudo nos itens 2.4.4.4, 2.4.4.6 e dados da Tabela 2-3; os dados e informações utilizadas foram:

- ✓ São utilizados aproximadamente 280 kWh de eletricidade, que corresponde a 0,024 tep para produzir 1 tonelada de carga mineral;
- ✓ São utilizados aproximadamente 3,75 GJ de combustível, que corresponde a 0,090 tep para produzir 1 tonelada de de carga mineral;
- ✓ Em uma formulação típica de tinta à base de água, a carga mineral representa aproximadamente 23% da composição;
- ✓ Em 2014, estima-se uma produção de 1,15 bilhão de litros de tintas imobiliárias;

Considerando as informações acima descritas, o consumo energético específico total envolvido na fabricação da carga mineral, foi determinado pela equação:

$$C_e = a + b \quad (6)$$

Onde:

C_e = consumo energético específico total envolvido na fabricação da carga mineral (tep/t);

a = consumo anual de eletricidade (tep/ano);

b = consumo anual de combustível (tep/ano);

O consumo energético anual, foi determinado pela equação:

$$\frac{C = C_e(V) P}{1000} \quad (7)$$

Onde:

C = consumo energético (tep/t)

C_e = consumo energético específico total envolvido na fabricação da carga mineral (tep/t)

V = volume de carga mineral em uma formulação de tinta à base d' água (%)

P = produção anual de tintas imobiliárias (l);

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados, analisados e discutidos os resultados e todas as informações obtidas após a realização dos estudos e pesquisas relacionadas ao consumo energético da cadeia produtiva da carga mineral para tintas imobiliárias, ensaios de caracterização das amostras estudadas e ensaios das tintas formuladas.

Com o objetivo de conhecer as principais características das propriedades físicas e químicas da lama de cal, apresentam-se a seguir, os resultados dos ensaios de caracterização de todas as amostras que foram utilizadas neste estudo, bem como das tintas formuladas.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE CAL E DA AMOSTRA PADRÃO

Uma análise segura do desempenho da lama de cal para aplicação na produção de tintas, é somente possível a partir de análises e ensaios laboratoriais que avaliem o desempenho da lama de cal no processo de aplicação e determinem seu impacto sobre as propriedades do material e parâmetros de processo aonde é incorporado.

5.1.1. ANÁLISE DE METAIS

As amostras de lama de cal apresentaram teores totais baixos de Pb (1,87 a 4,33 mg.kg⁻¹), os valores estão abaixo do teor máximo permitido para tintas, conforme a lei 1/07 que determina um limite máximo de 60 mg.kg⁻¹.

Conforme mostra a Tabela 5-1, os teores de Arsênio (As) variam de 0,10 a 0,75 mg.kg⁻¹, Bário (Ba) de 26,81 a 55,58 mg.kg⁻¹, Cobre (Cu) de 0,25 a 0,65 mg.kg⁻¹, Crômio (Cr) de 1,87 a 10,37 mg.kg⁻¹, Níquel (Ni) de 2,8 a 17,85 mg.kg⁻¹ e Zinco (Zn) de 2,2 a 12,14 mg.kg⁻¹.

De acordo com a resolução CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009), todos os metais pesados identificados estão abaixo dos teores permissíveis.

Tabela 5-1 - Teor total de metais pesados nas amostras de lama de cal e padrão

Material	Limite (mg.kg ⁻¹)	Amostras (mg.kg ⁻¹)							
		Padrão	1	2	3	4	5	6	*Média
Pb	< 60	0	1,87	4,33	0,60	3,10	2,40	1,50	2,30
As	< 15	0	0,18	0,75	0,57	0,66	0,31	0,10	0,43
Ba	< 150	3,57	26,81	50,12	55,58	46,12	36,14	29,07	40,64
Cu	< 60	0,46	0,25	0,57	0,65	0,35	0,36	0,33	0,42
Cr	< 75	5,78	1,87	10,37	4,33	5,20	6,60	9,57	6,32
Ni	< 30	0,65	2,80	11,12	17,85	5,52	8,15	3,73	8,20
Zn	< 300	0,90	4,30	3,01	2,20	12,14	4,25	3,60	4,92

Fonte: Resultados obtidos em laboratório e pesquisa da resolução CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009).

* Valor médio das amostras de lama de cal.

Pelo fato de não ter sido encontrado na literatura legislação ou especificação acerca dos teores de metais pesados para o uso de carga mineral, pigmentos ou tintas, foram utilizados padrões e valores orientadores de acordo com a resolução CONAMA nº 420/2009 (BRASIL, 2009); com exceção ao chumbo que possui uma legislação aplicável. Nas amostras não foram detectadas a presença de metais pesados como o cádmio, mercúrio, molibdênio e selênio; além dos metais pesados mencionados, de acordo com a Tabela 5-2, outras substâncias também foram identificadas, são elas: Alumínio, cálcio, ferro, manganês, cobalto e sódio.

Tabela 5-2 - Teor total de metais nas amostras de lama de cal e padrão.

Material	Amostras (mg.kg ⁻¹)							
	Padrão	1	2	3	4	5	6	*Média
Al	163,5	266,7	279,8	80,8	70,9	165,4	171,2	4,9
Ca	48,6	33,4	39,8	46,6	47,3	38,5	42,4	40,8
Fe	89,5	9,5	276,2	81,6	83	80,6	103,4	8,8
Mn	16,2	16,9	19,3	29,4	28,9	29,1	23,3	10,4
Co	0,4	0,1	0,1	0,4	0,2	0,3	0,3	0
Na	402	543	512	371	361	352	423,5	18,7

5.1.2. TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO

Com o objetivo de quantificar o percentual de carbonato de cálcio presente na lama de cal, as amostras coletadas foram analisadas de acordo com o método de calcímetro de Bernard.

Como pode ser observado na Tabela 5-3, a concentração de carbonato de cálcio das amostras de lama de cal é significativamente alta; os valores de teor de CaCO_3 variam entre 81,4% e 84,6% com um valor médio de 83,1%.

Tabela 5-3 - Teor de carbonato de cálcio nas amostras de lama de cal e padrão.

Teor de CaCO_3 (%)		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
1	84,2	0,17
2	82,4	0,34
3	81,4	0,22
4	82,6	0,26
5	84,6	0,22
6	83,4	0,26
Padrão	97,8	0,12

O baixo desvio padrão observado na Tabela 5-3, indica que os valores de teor de CaCO_3 das amostras de lama de cal tendem, a estar próximos da média.

É possível observar também na Tabela 5-3 que, o teor médio de carbonato de cálcio das amostras é menor do que o teor da amostra padrão (97,8%); este resultado já era esperado, uma vez que, a amostra padrão é um carbonato de cálcio sintetizado de alta pureza e a amostra de lama de cal é um resíduo com impurezas, constituído predominantemente por carbonato de cálcio (D'ALMEIDA,1981).

5.1.3. pH

Os valores de pH das amostras de lama de cal variam entre 9,0 e 9,3 com um valor médio de 9,1 e baixo desvio padrão conforme observado na Tabela 5-4.

Tabela 5-4 - Resultados da caracterização das amostras - pH.

pH (Suspensão 5%)		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
1	9,0	0,11
2	9,1	0,11
3	9,2	0,07
4	9,3	0,08
5	9,1	0,08
6	9,2	0,08
Padrão	9,0	0,11

Os resultados demonstram que os valores de pH das amostras de lama de cal estão dentro do valor de referência (8,0 a 10,0) permitido para o uso na produção de tintas.

5.1.4. ABSORÇÃO DE ÓLEO

A análise de absorção de óleo foi realizada de acordo com o método de ensaio para a absorção de óleo de pigmentos, descrito pela norma ASTM D281-95 (*Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-out*).

Os resultados de absorção de óleo, demonstram que as amostras de lama de cal apresentaram menor absorção de óleo do que a amostra padrão de carbonato de cálcio precipitado.

Os valores de absorção de óleo das amostras de lama de cal expressos na Tabela 5-5, variam entre 52,1 e 55,9 g de óleo/100 gramas da carga, com um valor médio de 54,0 g de óleo/100 gramas da carga; o valor de absorção de óleo da amostra padrão é igual a 82,8 g de óleo/100 gramas da carga.

O valor mais alto de absorção de óleo da amostra padrão em relação aos valores das amostras de lama de cal, podem ser explicados pelo fato de que quanto menor o tamanho das partículas, maior é a absorção de óleo. Todas as partículas de tamanho pequeno de um pigmento, tem mais área de superfície, e, portanto, uma grande quantidade de óleo é absorvida na superfície (WICKS et al., 2007).

Tabela 5-5 - Resultados da caracterização das amostras - absorção de óleo.

Absorção de óleo (g de óleo/100 g)		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
1	55,4	0,61
2	53,9	0,47
3	55,9	0,49
4	52,9	0,51
5	53,6	0,48
6	52,1	0,57
Padrão	82,8	0,41

Destaca-se que para a aplicação na produção de tintas é exigida uma especificação mínima de absorção de 17,8 g de óleo/100 g da carga mineral; portanto, todas as amostras de lama de cal possuem valores satisfatórios de absorção de óleo.

Para Alua (2012) citado por Pizzolo (2012), quanto maior for a absorção de óleo pela carga, menor será o teor de resina livre para preencher completamente os espaços vazios do filme da tinta; isso acarreta um aumento significativo na porosidade do filme, o que contribui para alcançar um maior espalhamento de luz e, conseqüentemente maior cobertura.

5.1.5. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

Os resultados das análises de distribuição de tamanho de partícula demonstram que, as amostras de lama de cal possuem partículas maiores do que as partículas da amostra padrão.

Como se verifica na Tabela 5-6, os valores de tamanho das partículas da lama de cal variam entre 8,31 e 10,02 μm , com um valor médio igual a 9,01 μm ; enquanto a amostra padrão possui um tamanho de partícula igual a 3,16 μm .

Tabela 5-6 - Resultados - distribuição tamanho de partícula das amostras.

Distribuição de tamanho de partícula (μm)	
Amostra	D50
1	8,75
2	9,45
3	10,02
4	8,92
5	8,31
6	8,62
Padrão	3,16

As curvas de distribuição de tamanho de partícula da amostra padrão e da lama de cal, são mostrados nos Gráficos 5-1 e 5-2 respectivamente.

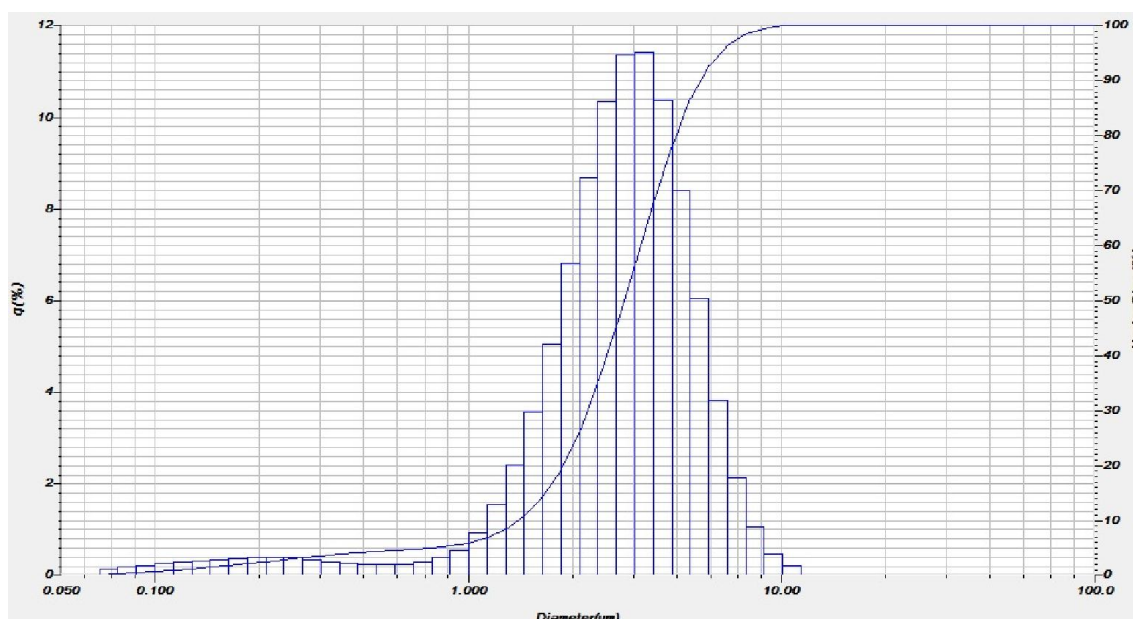


Gráfico 5-1 - Distribuição percentual e mássica do tamanho de partícula da amostra padrão determinada através do equipamento Horiba®, modelo LA-950.

Como se verifica nos Gráficos 5-1 e 5-2, os resultados foram expressos graficamente, em coordenadas de distribuição percentual e mássica em função do tamanho das partículas; observa-se que, a lama de cal (amostra 4), possui 50% de suas partículas com o diâmetro abaixo de 8,62 μm e a amostra padrão possui 50% de suas partículas com o diâmetro abaixo de 3,16 μm .

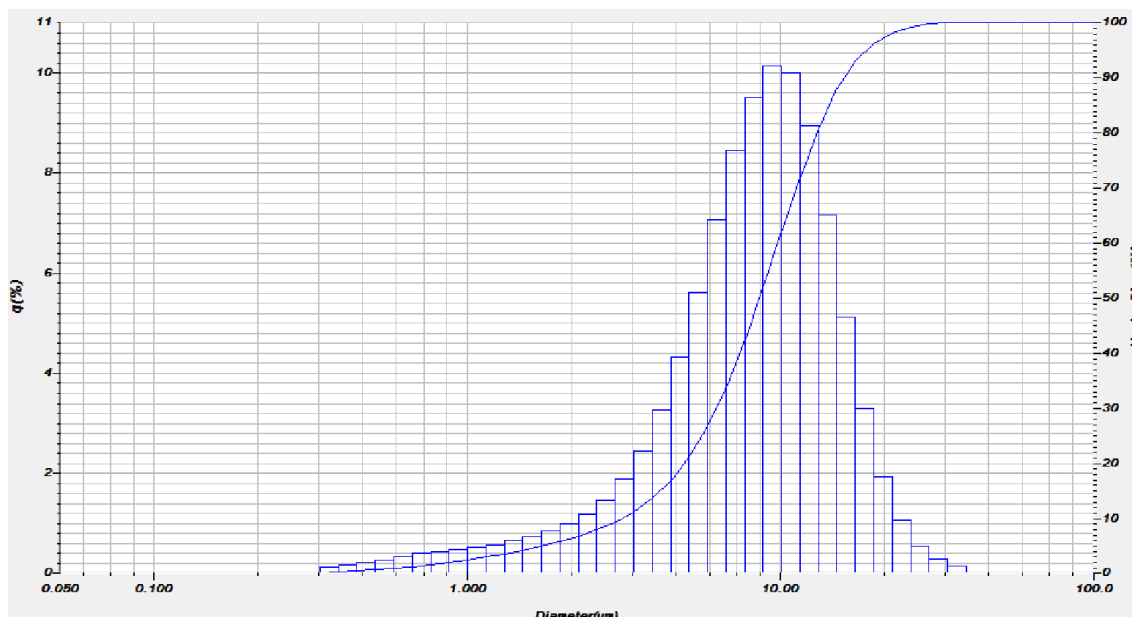


Gráfico 5-2 - Distribuição percentual e mássica do tamanho de partícula da amostra 4, determinada através do equipamento Horiba®, modelo LA-950.

Considerando a aplicação como carga mineral na produção de tintas, os resultados de tamanho de partículas da lama de cal mostraram-se satisfatórios. Segundo Oates (2007), para ser utilizado na produção de tintas, o tamanho das partículas da carga mineral podem variar até 15,0 μm .

5.1.6. ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Os resultados das análises demonstram que, as partículas das amostras de lama de cal possuem área de superfície maiores do que as partículas da amostra padrão.

Considerando a aplicação como carga mineral na produção de tintas, os resultados de área de superfície específica da lama de cal mostraram-se satisfatórios. Segundo Rothon (2003), a maioria das cargas minerais têm áreas superficiais específicas na faixa de 1 a 10 m^2/g .

Na Tabela 5-7, são apresentados os resultados das análises para a determinação da área de superfície específica das amostras estudadas.

Tabela 5-7 - Resultados da caracterização das amostras - área de superfície

Área de superfície específica (m²/g)		
Amostra	Valor médio	Desvio Padrão
1	6,9	0,09
2	7,3	0,11
3	7,2	0,09
4	6,9	0,13
5	6,6	0,06
6	7,4	0,12
Padrão	4,6	0,09

Como se verifica na Tabela 5-7, os valores de área de superfície das partículas da lama de cal variam entre 6,6 e 7,4 m²/g, com um valor médio igual a 7,0 m²/g; enquanto a amostra padrão possui uma área de superfície igual a 4,6 m²/g.

5.1.7. RAZÃO DE CONTRASTE

Os resultados do parâmetro razão de contraste que expressa o poder de cobertura na forma numérica, podem ser observados na Tabela 5-8.

Tabela 5-8 - Resultados da caracterização das amostras - razão de contraste

Razão de contraste (%)		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
1	86,5	0,10
2	87,7	0,10
3	87,4	0,12
4	86,9	0,08
5	86,7	0,17
6	89,7	0,09
Padrão	97,5	0,11

Os resultados dos ensaios demonstram que os valores de razão de contraste das amostras de lama de cal são menores do que o valor da amostra padrão. Os

valores de razão de contraste das amostras de lama de cal possuem um valor médio de 87,5%, enquanto a amostra padrão possui um valor igual a 97.5%.

Considerando que, de forma geral, o tamanho da partícula influencia muitas propriedades de materiais, e para tintas e pigmentos entre outras características, influência na refletância (SONG et al., 2014); para Castro (2009), o maior valor do parâmetro razão de contraste da amostra padrão em relação aos valores das amostras de lama de cal, pode ser explicada pelo fato de que as partículas de menor diâmetro são capazes de preencher os espaços vazios que estão entre as partículas de maior diâmetro; fazendo com que ocorra uma maior compactação do filme, refletindo a luz e conseqüentemente proporcionando maior razão de contraste.

5.1.8. PODER DE COBERTURA

A avaliação do poder de cobertura das amostras, foi realizada através da comparação visual entre as amostras analisadas e uma amostra padrão conforme a a Figura 5-1.

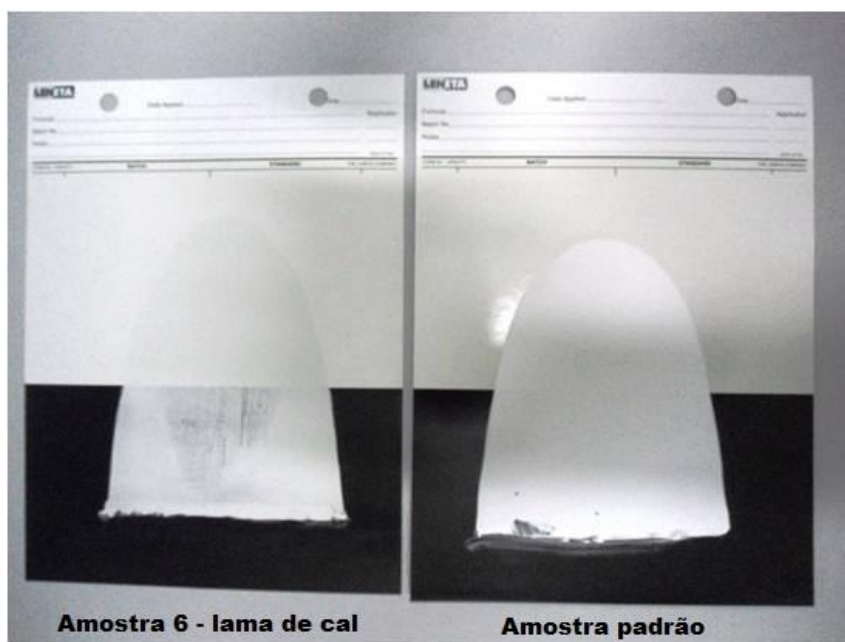


Figura 5-1 - Poder de cobertura da amostra 6 e da amostra padrão.

Conforme mostra a Figura 5-1, a amostra de lama de cal apresentou menor poder cobertura em relação a amostra padrão, o que se justifica pelo seu tamanho de partícula ser maior (CASTRO, 2009).

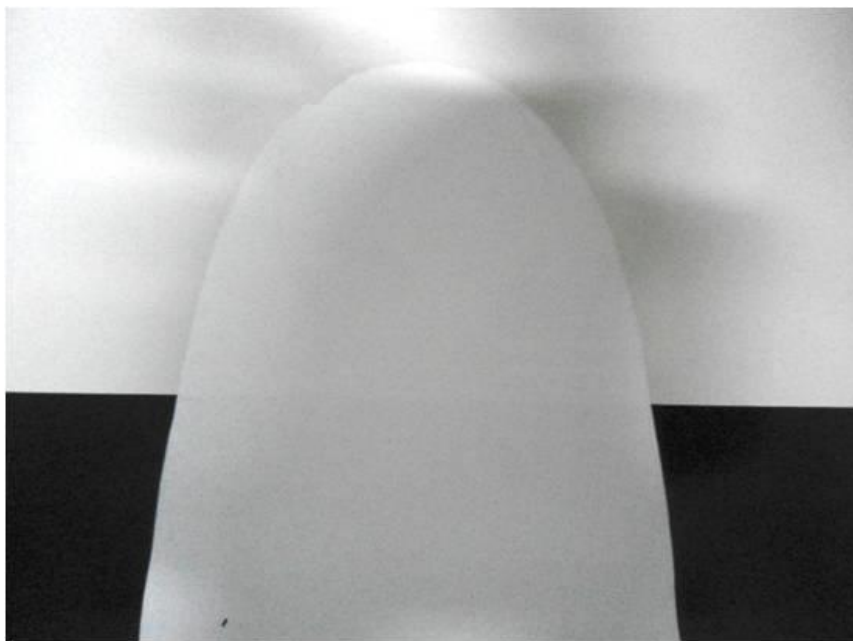


Figura 5-2 - Poder de cobertura da amostra padrão.

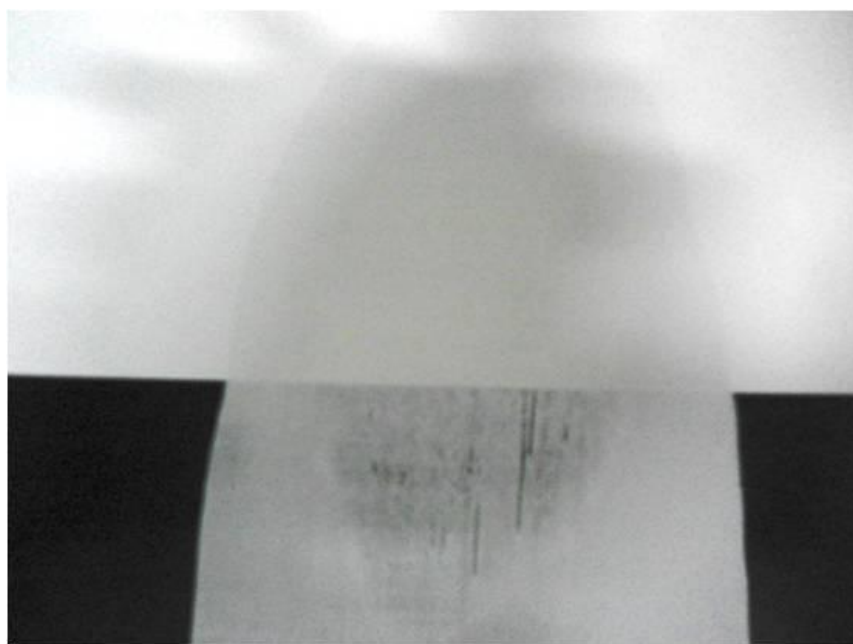


Figura 5-3 - Poder de cobertura da amostra de lama de cal.

5.1.9. ALVURA

Os resultados dos ensaios demonstram que os valores de alvura das amostras de lama de cal são menores do que o valor da alvura da amostra padrão. Conforme mostra a Tabela 5-9, o valor médio da alvura é igual 81,92, enquanto a amostra padrão possui um valor igual a 97,57.

Tabela 5-9 - Resultados da caracterização das amostras - alvura.

Alvura, ISO (%)		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
1	81,23	0,12
2	82,41	0,08
3	81,78	0,10
4	83,19	0,14
5	80,90	0,11
6	82,02	0,15
Padrão	97,57	0,08

A alvura menor das amostras de lama de cal em relação a amostra padrão pode ser explicada através dos resultados da análise granulométrica; onde, as amostras de lama de cal apresentaram um tamanho de partícula maior do que as partículas da amostra padrão. Segundo Luz e Chaves (2000), a alvura também está relacionada com o tamanho e forma das partículas, pois quanto menores as partículas, mais brancas serão devido ao espalhamento da luz pelas partículas.

A alvura das amostras de lama de cal, embora sejam menores do que a alvura da amostra padrão, aproxima-se da especificação mínima de 85,0 determinado por Barros e Campos (1990). Carmem (2009), também obteve resultados semelhantes para cargas minerais tradicionalmente utilizadas no processo fabril de tintas, no qual os resultados encontrados para quatro amostras estudadas foram iguais a 83,02, 82,77, 79,86 e 69,00.

5.1.10. COR

Conforme descrito no item 4.3.1.10 deste estudo, o valor "a" é a escala de cores vermelho/verde e, o valor "b" é a escala de cores amarelo/azul no sistema Hunter L,a, b. As amostras de lama de cal, apresentaram valores médios de L= 85,05 ; a= -0,40 e b= 1,41 e a amostra padrão apresentou valores de L= 95,80; a= -0,11 e b= 0,50 conforme mostra a Tabela 5-10.

Tabela 5-10-Resultados da caracterização das amostras - cor.

Cor ("a" e "b")				
Amostra	Valor médio			Desvio padrão
	L	a	b	
1	84,93	-1,13	1,58	0,11
2	84,46	-0,70	1,78	0,08
3	83,82	-0,01	1,28	0,15
4	85,81	-0,03	1,19	0,12
5	85,90	-0,37	1,41	0,09
6	85,42	-0,18	1,22	0,16
Padrão	95,80	-0,11	0,50	0,12

Os valores da amostra padrão significam que a mesma é mais clara para luminosidade e menos verde ou amarela para estes parâmetros; ou seja, a amostra padrão se aproxima mais da cor branca do que as amostras de lama de cal.

5.1.11. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Através da análise por difração de raios-x, foram identificadas as fases cristalinas do material, ou seja, os compostos cristalinos presentes nas amostras de lama de cal.

A figura 5-4 mostra o difratograma de raios-x obtido para a amostra de lama de cal; amostra 1.

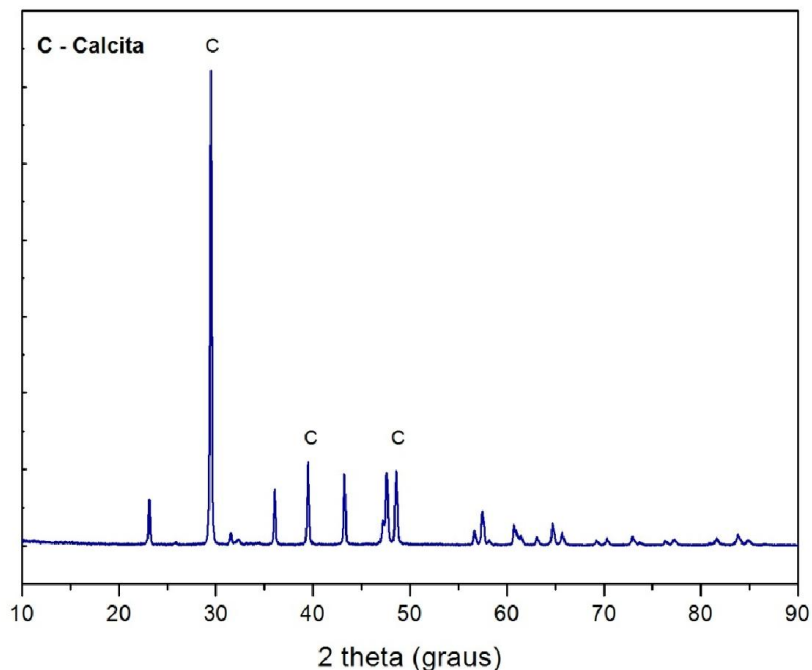


Figura 5-4 - Difratoograma da lama de cal - amostra 1.

Por meio da análise dos picos, conforme mostra o difratogramas (Figura 5-4), a lama de cal apresenta picos característicos de fases cristalinas.

Com base nos dados do difratograma e informações apresentadas na Tabela 2-2, mencionada no capítulo dois deste estudo, pode-se dizer que a lama de cal é composta principalmente por calcita. Observou-se picos intensos e característicos da calcita em dois theta $29,51^\circ$, $39,48^\circ$ e $48,58^\circ$.

Realizou-se também, uma análise de difração de raios-x em uma amostra padrão de carga mineral, na qual também, com base dos dados do difratograma, Figura 5-5 e informações apresentadas na Tabela 2-2, mencionada no capítulo dois deste estudo, se verifica a fase cristalina dominada pela fase calcita, como já era esperado.

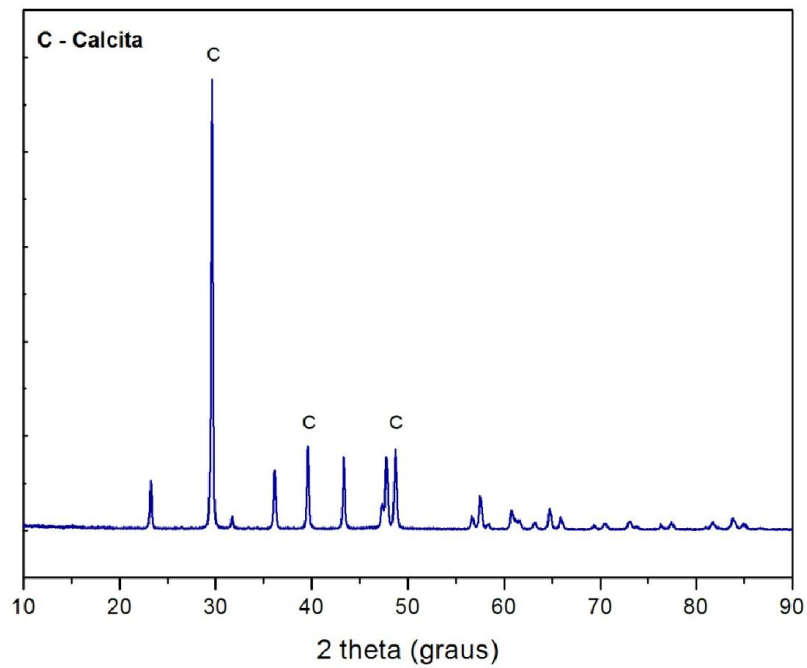


Figura 5-5 - Difratoograma da amostra padrão - PCC

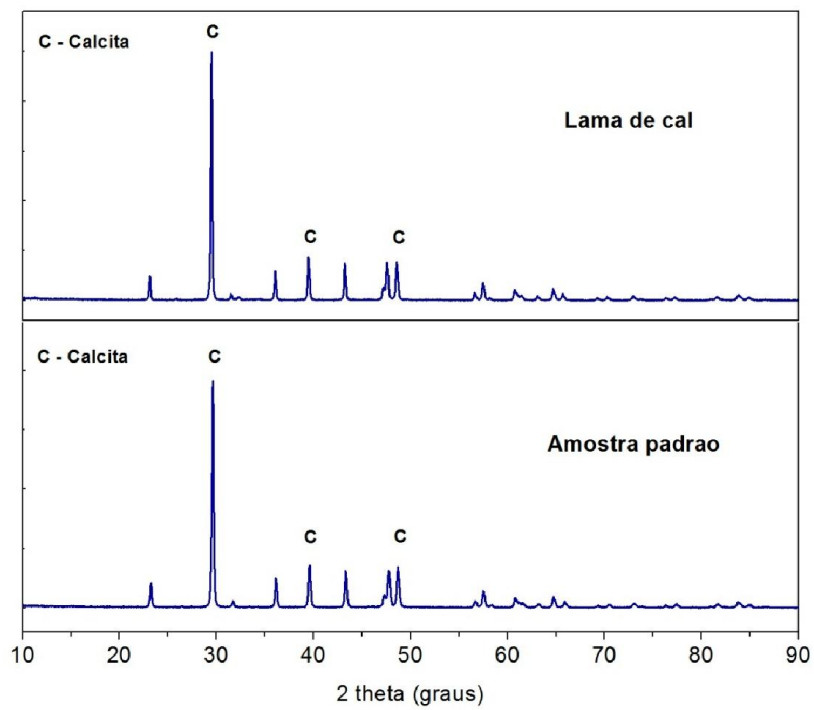


Figura 5-6 - Difratoograma da amostra padrão e lama de cal.

De forma geral, na análise conjunta dos resultados das amostras analisadas, Figura 5-6, observa-se que a amostra de lama de cal e a amostra padrão possuem praticamente os mesmos constituintes mineralógicos. Os resultados obtidos nesta etapa são de grande importância, uma vez que, evidenciam que a lama de cal é predominantemente formada de calcita que é o polimorfo mais estável do Carbonato de Cálcio (DÍAZ; GONZÁLES & PRIETO, 2010).

5.1.12. RESULTADOS REFERENTE À CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

Na Tabela 5-11 encontram-se todos os resultados das análises realizadas, para a caracterização das amostras de lama de cal e da amostra padrão.

Tabela 5-11 - Caracterização das amostras de lama de cal e amostra padrão

Propriedade	Limite	Amostras							
		Padrão	1	2	3	4	5	6	*Média
CaCO ₃ (%)	> 96	97,8	84,2	82,4	81,4	82,6	84,6	83,4	83,1
pH	9 – 10	9	9	9,1	9,2	9,3	9,1	9,2	9,2
Absorção óleo (g/100 g)	> 17,8	82,8	55,4	53,9	55,9	52,9	53,6	52,1	54,0
PSD (µm)	3 – 10	3,2	8,7	9,4	10	8,9	8,3	8,6	9,0
SSA (m ² /g)	1 – 10	4,6	6,9	7,3	7,2	6,9	6,6	7,4	7,1
Razão contraste (%)	55 - 90	97,5	86,5	87,7	87,4	86,9	86,7	89,7	87,5
Alvura (ISO)	85 - 90	97,6	81,2	82,4	81,8	83,2	80,9	82	81,9
Cor L (Hunter)	-	95,8	84,9	84,5	83,8	85,8	85,9	85,4	85,0
Cor a (Hunter)	-	-0,11	-1,13	-0,7	-0,01	-0,03	-0,37	-0,18	-0,40
Cor b (Hunter)	-	0,5	1,58	1,78	1,28	1,19	1,41	1,22	1,41

* Valor médio das amostras de lama de cal.

Conforme demonstra a Tabela 5-11, os valores das propriedades das amostras de lama de cal e da amostra padrão, estão quase todas dentro dos limites exigido pelos fabricantes de tintas e recomendados pela literatura. Os resultados das propriedades das amostras de lama de cal estão também, próximas ao valor das propriedades da amostra padrão.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS FORMULADAS

Para que se possa verificar a possibilidade de substituir as atuais cargas minerais pela lama de cal na produção de tintas imobiliárias, é fundamental verificar a influência da lama de cal nas propriedades da tinta; desta forma, é muito importante conhecer os resultados das propriedades das tintas formuladas.

5.2.1. pH

Conforme mostra a Tabela 5-12, o valor médio da propriedade pH das tintas formuladas com a lama de cal é igual a 8,73 e o valor do pH para as tintas produzidas com a carga mineral padrão é igual a 8,3.

Tabela 5-12 - Resultados da caracterização das tintas formuladas - pH.

pH		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
Tinta branca com a lama de cal	8,7	0,07
Tinta vermelha com a lama de cal	8,8	0,10
Tinta verde com a lama de cal	8,7	0,09
Tinta branca com a amostra padrão	8,2	0,08
Tinta vermelha com a amostra padrão	8,4	0,09
Tinta verde com a amostra padrão	8,3	0,09

Os resultados demonstram que o valor de pH das tintas formuladas com a lama de cal, estão de acordo com o valor de referência (8,0 a 9,0), recomendado para tintas imobiliárias a base de água. De acordo com Dumitru e Jitaru (2010), uma tinta a base de água com um pH entre 8,0 e 9,0 proporciona uma estabilidade segura para

a pintura, e evita a formação de bactérias e fungos que se desenvolvem em meio aquoso a um pH abaixo de 8,0.

5.2.2. PODER DE COBERTURA

A avaliação do poder de cobertura das tintas, foi realizada através da comparação visual entre a tinta formulada com a lama de cal e a tinta formulada com a amostra padrão.

A tinta de cor branca formulada com a amostra de lama de cal apresentou menor poder cobertura em relação a tinta de cor branca formulada com a amostra padrão (Figura 5-8); o que se justifica pelo tamanho de partícula da lama de cal ser maior (CASTRO, 2009). As tintas formuladas na cor vermelha e verde demonstraram um alto poder de cobertura, sendo capazes de ocultar a superfície na qual foi aplicada (Figura 5-9).

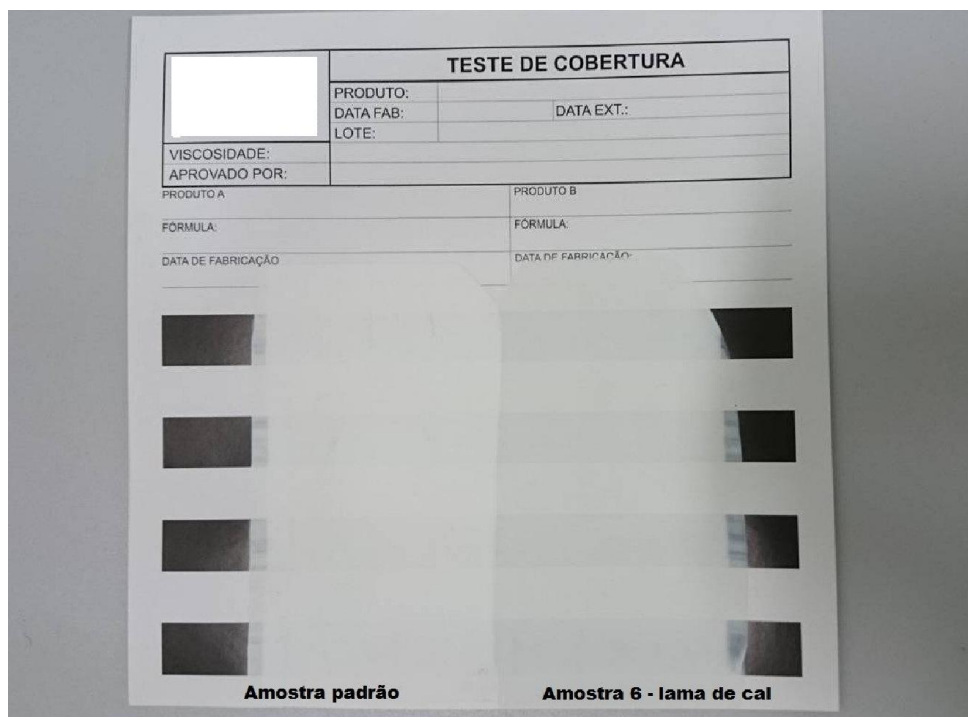


Figura 5-5 - Poder de cobertura da tinta formulada - lama de cal e amostra padrão

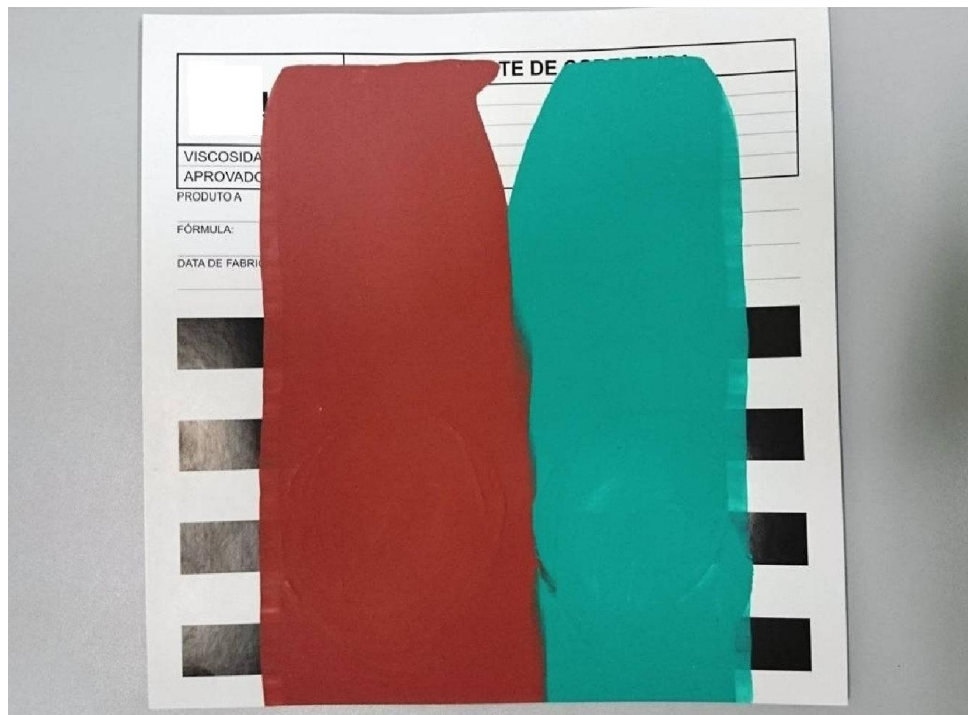


Figura 5-6 - Poder de cobertura das tintas formuladas com a lama de cal

5.2.3. RAZÃO DE CONTRASTE

Os resultados dos ensaios das tintas formuladas, demonstram que o valor médio da razão de contraste da tinta branca formulada com a lama de cal, é menor do que o valor médio da razão de contraste da tinta branca formulada com a carga mineral padrão. Os valores da razão de contraste das tintas vermelha e verde formuladas com a lama de cal, apresentam valores praticamente iguais aos valores da razão de contraste das tintas vermelha e verde formuladas com a carga mineral padrão; possuem valores satisfatórios para a razão de contraste atingida.

Conforme mostra a Tabela 5-13, o valor médio da razão de contraste da tinta branca formulada com a lama de cal é igual a 87,5%, enquanto a razão de contraste da tinta branca formulada com a carga mineral padrão possui um valor médio igual a 97,5%. O valor médio da razão de contraste da tinta vermelha e verde formuladas com a lama de cal possuem valores respectivamente iguais a 99,76% e 99,65%, e a razão de contraste da tinta vermelha e verde formuladas com a carga mineral padrão possuem valores respectivamente iguais a 99,84% e 99,91%.

Tabela 5-13 - Resultados de razão de contraste das tintas formuladas.

Razão de contraste (%)		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
Tinta branca formulada com a lama de cal	87,50	0,16
Tinta vermelha formulada com a lama de cal	99,76	0,12
Tinta verde formulada com a lama de cal	99,65	0,10
Tinta branca formulada com a amostra padrão	97,50	0,14
Tinta vermelha formulada com a amostra padrão	99,84	0,15
Tinta verde formulada com a amostra padrão	99,91	0,13

Uma razão de contraste igual a 100, significa que o filme de tinta consegue cobrir o substrato sem que influencie na reflexão, ou seja, na cor que o observador vê. De forma oposta, significa que o filme não consegue cobrir completamente o substrato e com isto a refletância será influenciada pelo substrato.

Conforme descrito no item 5.1.7, para Castro (2009), o maior valor do parâmetro razão de contraste da tinta branca formulada com a carga mineral padrão em relação ao valor da razão de contraste da tinta branca formulada com a lama de cal, pode ser explicada pelo fato de que as partículas de menor diâmetro da amostra padrão são capazes de preencher os espaços vazios que estão entre as partículas de maior diâmetro; mais grosseiras, fazendo com que ocorra uma maior compactação do filme, refletindo a luz e conseqüentemente proporcionando maior poder de cobertura e razão de contraste.

5.2.4. ALVURA

As análises de alvura foram realizadas apenas nas tintas formuladas de cor branca e, demonstram que a tinta formulada com a lama de cal, possui uma alvura menor do que a da tinta formulada com a carga mineral padrão.

Conforme mostra a Tabela 5-14, o valor médio da alvura da tinta formulada com a lama de cal é igual a 89,2, enquanto a alvura da tinta formulada com a carga mineral padrão possui um valor médio igual a 91,1.

Tabela 5-14 - Resultados da caracterização das tintas formuladas - alvura.

Alvura (ISO)		
Amostra	Valor médio	Desvio padrão
Tinta formulada com a lama de cal	89,2	0,11
Tinta formulada com a amostra padrão	91,1	0,08

5.2.5. COR

As análises de cor foram realizadas apenas nas tintas formuladas de cor branca e, demonstram que a tinta de cor branca produzida com a amostra padrão, possui uma cor mais próxima do branco do que a da tinta produzida com a amostra de lama de cal.

Na Tabela 5-15, os dados de desempenho das tintas formuladas com a lama de cal e com a amostra padrão são apresentadas.

Tabela 5-15 - Resultados da caracterização das tintas formuladas - cor.

Cor ("a" e "b")				
Amostra	Valor médio			Desvio padrão
	L	a	b	
Tinta formulada com a lama de cal	84,93	-1,13	1,58	0,11
Tinta formulada com a amostra padrão	95,80	-0,11	0,50	0,12

A tinta produzida com a amostra de lama de cal, apresentou um valor médio de L= 84,93 ; a= - 1,13 e b= 1,58 e a tinta produzida com a amostra padrão apresentou valores de L= 95,80; a= - 0,11 e b= 0,50.

5.2.6. CONSUMO ENERGÉTICO

Quantificar o consumo energético do processo de produção da carga mineral utilizada na produção de tintas imobiliárias à base de água é de fundamental importância e, portanto, para a determinação do consumo energético utilizou-se as informações descritas neste estudo no item 4.6.

Conforme mostra a Tabela 5-16, a quantidade de energia elétrica consumida na fabricação da carga mineral destinada a produção de tintas imobiliárias em 2014 somados com a quantidade dos outros energéticos consumidos, totalizam 30153 tep que equivale a 350,68 GWh, sendo 21% oriundos da energia elétrica e 79% da soma dos outros energéticos (derivados do petróleo, gás natural, lenha, etc.).

Tabela 5-16 Consumo energético total em 2014

Consumo					
Tintas (L)	Carga mineral (t)	Energia elétrica (tep)	Combustíveis (tep)	Energético total (tep)	Energético total (GWh)
1,15 x 10 ⁹	264,5 x 10 ³	6348	23805	30153	350,68

6. CONCLUSÃO

Neste capítulo, apresenta-se um sumário do trabalho de pesquisa desenvolvido e discute-se os resultados e conclusões obtidas com o mesmo.

Os resultados deste trabalho demonstram que se obteve um resultado promissor na utilização da lama de cal como carga mineral para a produção de tintas imobiliárias à base de água.

Através da comparação dos resultados da caracterização da lama de cal e da amostra padrão, conclui-se que valores são muito próximos em quase todas as propriedades. Por meio da caracterização mineralógica por difração de raios-x, foi possível concluir que a lama de cal é predominantemente formada de calcita que é uma das formas cristalinas do Carbonato de Cálcio (CaCO_3), carga mineral usada na produção de tintas.

Os resultados de caracterização mostram que as propriedades da lama de cal atendem quase em sua totalidade as especificações recomendadas pela literatura e exigidas pelos fabricantes de tintas. As propriedades área de superfície, tamanho de partícula, pH e absorção de óleo estão dentro das especificações, no entanto, as propriedades alvura (tinta de cor branca) e teor de CaCO_3 embora estejam próximas aos limites mínimos recomendados, estão abaixo das especificações e/ou recomendações.

Para a propriedade alvura, trabalhos de outros autores demonstram resultados de alvura de cargas minerais utilizadas na produção de tintas semelhantes e/ou menores do que os resultados encontrados na lama caracterizada neste estudo. Os resultados dos valores do teor de CaCO_3 da lama de cal eram esperados uma vez que se trata de um resíduo que embora seja predominantemente formado por CaCO_3 , possui contaminantes como alumínio, silício e ferro na forma de óxidos.

A aplicação da lama de cal como carga mineral, proporciona um potencial de economia na formulação da tinta, uma vez que a sua absorção de óleo da lama de cal é inferior a absorção de óleo da carga mineral padrão. Uma tinta formulada com uma carga mineral que possui alta absorção de óleo, irá precisar de uma quantidade elevada de veículo para dispersão (óleos e/ou resinas).

A caracterização realizada por espectrometria de fluorescência de raios-x, indicou que o teor dos metais presentes na lama de cal, estão bem abaixo dos limites

permitidos pela legislação e, portanto, a utilização da mesma para a produção de tintas, não apresenta riscos à saúde e ao meio ambiente.

Em termos de propriedades das tintas formuladas, os dados de desempenho indicam que as tintas formuladas com a lama de cal e as tintas formuladas com a amostra padrão são praticamente iguais em quase todos os aspectos; desta forma, conclui-se que a lama de cal pode ser utilizada como carga mineral para produzir tintas imobiliárias à base de água.

No entanto, apesar de ser possível utilizar a lama de cal como carga mineral na produção de tintas imobiliárias a base de água, os resultados deste trabalho, mostram que a tinta formulada na cor branca possui propriedades óticas inferiores à da tinta formulada com a carga mineral padrão. Este resultado era esperado, e pode ser explicado através dos resultados das análises de tamanho de partícula que demonstram que a lama de cal possui um tamanho de partícula aproximadamente três vezes maior do que o tamanho da partícula da carga mineral padrão.

As tintas à base de água de cor verde e vermelho que foram formuladas com a lama de cal, apresentaram resultados satisfatórios, inclusive em análises de poder de cobertura.

Neste sentido, considerando que é possível a utilização de lama de cal para a produção de tintas à base de água, e considerando que a cadeia produtiva do processo de produção da carga mineral utilizada para a fabricação de tintas à base de água é uma atividade intensiva de energia; reduzir a necessidade do processo de produção de carga mineral, significa, portanto, economizar energia.

De acordo com os resultados obtidos; considerando os dados de produção de tintas imobiliárias à base de água referente ao ano de 2014, é possível economizar aproximadamente 350,68 GWh/ano de energia. Considerando os dados do Anuário estatístico de energia elétrica 2013, divulgado pela EPE, esta quantidade de energia (350,68 GWh/ano) corresponde ao consumo anual de energia elétrica de aproximadamente 137791 habitantes.

As informações e dados demonstrados neste trabalho, ilustram a excelente utilidade da lama de cal estudada; e, portanto, pode-se afirmar que é possível utilizar a lama de cal para a produção de tintas à base de água, e como resultado desta possibilidade, proporcionar economia de energia, redução do impacto ambiental e do uso recursos naturais.

7. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados satisfatórios obtidos até o momento motivam continuar as pesquisas para alcançar o objetivo; portanto, para dar continuidade no presente trabalho, sugerem-se as seguintes propostas:

- ✓ Processar a lama de cal para reduzir o tamanho de partícula com o objetivo de melhorar as propriedades óticas. Segundo Castro (2009), as partículas de menor diâmetro são capazes de preencher os espaços vazios que estão entre as partículas de maior diâmetro; fazendo com que ocorra uma maior compactação do filme, refletindo a luz e conseqüentemente proporcionando maior poder de cobertura;
- ✓ Caracterizar a lama de cal processada e avaliar todas as propriedades mencionadas neste trabalho.
- ✓ Realizar análise de DRX para verificar se após o processo para redução do tamanho de partícula ocorreu alguma alteração na estrutura do material.
- ✓ Similar a este estudo, formular uma tinta de cor branca utilizando a lama de cal processada como carga mineral e avaliar as propriedades óticas, (alvura, cor, poder de cobertura e razão de contraste);
- ✓ Avaliar a redução do impacto ambiental e do uso de recursos naturais;
- ✓ Formular tintas com misturas de cargas minerais e a lama de cal e avaliar o desempenho;
- ✓ Explorar a utilização da lama de cal para a fabricação de outros produtos, como por exemplo, plásticos, borracha e cerâmica;
- ✓ Estudar meios para recuperar a lama de cal no próprio processo de produção da celulose;
- ✓ Desenvolver processos mais eficientes para que não seja gerado tanto resíduo;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, A. G. **Pigments for painting: Paint and surface coatings - Theory and practice**. 2. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 1999, p.1-75.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 15079**: Tintas para construção civil: Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais - Tinta látex nas cores claras. Rio de Janeiro, 2011.

ACTON, Q. A. **Aluminum Silicates** -Advances in Research and Application.2012 ed.; Atlanta: Scholarly Editions, 2012. 214 p.

ALMEIDA, H. C. et al. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (Dregs). **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1669-1672, 2007.

ALUA, P. M. N. C. **Optimização da opacidade de tintas aquosas**. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D281-95**: Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-out. 1995.

ANDRADE, S. **Industrialização e aplicação de carbonato de cálcio na indústria papelera**. 2006. 92f. Trabalho Monográfico (Pós-Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Belo Horizonte, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTAS (ABRAFATI). São Paulo. **Apresenta informações sobre a atividade técnica e comercial dos grandes fabricantes de tintas e vernizes**. Disponível em: <www.abrafati.com.br>. Acesso em 15 de nov. de 2014.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988.v.1, p.169-319.

BARROS, V. R.; Campos, A. R. **Beneficiamento de calcário para as indústrias de tintas e plásticos**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1990.

BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; DEPOI, F. S. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 884-890, 2009.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C.; Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 171-180, 2008.

BIRD, M.; TALBERTH, J. **Waste Stream Reduction and Re-Use in the Pulp and Paper Sector**. Washington State Department of Ecology Industrial Footprint Project, Center for Sustainable Economy, New Mexico, 2008.

BRACELPA. Panorama da Indústria Brasileira de celulose e papel, Dados do setor, Março de 2014. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2014.

BRANDENBURG, K.; PUTZ, H. **Match**: Phase identification from powder diffraction. Bonn: Crystal Impact, 2012. Software Match!.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente– CONAMA. Resolução nº. 312 de 29 de Outubro de 2002. Brasília.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente– CONAMA. Resolução nº. 420 de 28 de Dezembro de 2009. Brasília.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Matriz energética nacional 2030. Empresa de Pesquisa Energética (col.). Brasília: MME. EPE, 2007.

BREITBACH, A. M. **Avaliação da influência das cores sobre a bio deterioração da pintura externa**. 2009. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CASTRO, C. D. **Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta**. 2009. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ÇAGLAR, I. D.; BASTURK, E.; OKTAY, B.; KAHRAMAN, M. V. Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier B. V., v.77, n.1, p. 81-86, 2013.

CIULLO, P. A. **Industrial minerals and their uses**: A handbook and formulary. New Jersey: Noyes Publication, 1996. 607p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose - Série P+L**. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo: CETESB, 2008. 49 p.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. Oportunidades de eficiência energética para a Indústria: relatório setorial: cal e gesso. Brasília: CNI, 2010.42 p.

CUNHA, V. Tintas Imobiliárias, Vernizes e Solventes. In: VIII CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 3, 2012, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos**...Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <http://www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/documents/cneg8/anais/T12_0481_2729.pdf>. Acesso em 21 jul.2014.

DALLAROSA, A. Z. **Proposta de melhoria no processo industrial do carbonato de cálcio apoiada em modelo de referência do desenvolvimento de produto e processo**.2011. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2011.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel**: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica. São Paulo, SENAI & IPT, 1981.V.1.

DE LEEUW, N. H.; PARKER, S. C. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: An atomistic approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.16, p.2914-2922, 1998.

DETOURNAY, E.; ATKINSON, C. Influence of pore pressure on the drilling response in low-permeability shear-dilatant rocks. **International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences**, v.37, n.7, p.1091-1101, 2000.

DÍAZ, L. F.; GONZÁLEZ, A. F.; PRIETO, M. The role of sulfate groups in controlling CaCO₃ polymorphism. **Geochemica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 21, p. 6064-6076, 2010.

DICKINSON, S. R.; HENDERSON, G. E.; MCGRATH, K. M. Controlling the kinetic versus thermodynamic crystallization of calcium carbonate. **Journal of Crystal Growth**, v. 244, n. 3, p. 369–378, 2002.

DUMITRU, P.; JITARU, I. Improving hiding power obtained by variation of fillers for interior emulsion paints. **Rev. Chim. (Bucharest)**, v. 61, n. 5, p. 479-482, 2010.

EASTAUGH, N. V. et al. **Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments**. 1 ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

EFFENBERGER, H.; MEREITER, K.; ZEMANN, I. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. **Zeitschrift für Kristallographie**, v.156, p. 233-243, 1981.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE) E MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Anuário estatístico de energia elétrica 2013**. EPE e MME: Rio de Janeiro, 2013.

EPA - United States Environmental Protection Agency. [on line] Disponível em: <<http://epa.gov/region4/recycle/faqs.htm>>. Acesso em 13 de Jan. 2012.

EUROPEAN COMMISSION. Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques of the Manufacture of - Large Volume Inorganic Chemicals - Solid and Others Industry - 2007. Disponível em: <<http://www.carbon-black.org/>>. Acesso em: 30 jun. 2014.

FADINI, P. S.; FADINI, A. A. B. **Lixo: desafios e compromissos**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola: Edição especial, Maio 2001.

FAZANO, C. T. V. **Tintas - Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies**. 1 ed. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 1995.

FAZENDA, Jorge M. R. **Tintas e Vernizes: ciência e tecnologia**. 3 ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995.

FOELKEL, C. **Resíduos sólidos industriais do processo de fabricação de celulose e papel de eucalipto - Parte 02. Fatores de sucesso para seu gerenciamento**. Eucalyptus Online Book & Newsletter. São Paulo, ABTCP, 2008.

FRIEDMAN, G. M.; SCHULT, D. J. Precipitation of vaterite (CaCO₃) during oil field drilling. **Mineralogical Magazine**, v. 58, p. 401-40, 1994.

GANI, R.; JØRGENSEN, S. B. **European Symposium on Computer Aided Process Engineering - 11: 11th European Symposium of the Working Party on Computer Aided Process Engineering**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2001. 9 vols.

GASKIN, J.; MILLER, W.; MORRIS, L. **Land application of pulp mill lime mud**. University of Georgia, College of Agriculture and Environmental Sciences. Bulletin 1249, Georgia, USA, 2012.

GONZALO, J. A.; LÓPEZ, C. A. **Great solid-state physicists of the 20th century**. New Jersey: World Scientific, 2003.

GREINER, T.; VELEVA, V. A Background Report for the National Dialogue on Paint Product Stewardship. Disponível em: <http://c.ymcdn.com/sites/www.productstewardship.us/resource/resmgr/imported/Background_Report_for_the_National_Dialogue_on_Paint.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2014.

GROSSIL, R. C. et al. Determinação dos parâmetros cinéticos significativos para a reação de caustificação. In: CONGRESSO IBERO AMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, 3, 2000, Pto. Iguazú. **Anais eletrônicos...** Pto Iguazú, 2000. Disponível em: <http://www.riadicyp.org/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=72%3Adeterminacao-dos-parametros-cineticos-significativos-para-a-reacao-de-caustificacao&id=4%3Avarios&Itemid=100008&lang=es>. Acesso em 14 ago. 2014.

HEWITT, D. F. **Mineral Fillers** - Industrial Mineral Report 41. Ontario: Ontario Division of Mines, 1973.

HLADNIK, A.; MUCK, T. Characterization of pigments in coating formulations for high-end ink-jet papers. **Dyes Pigments**, v. 54n. 3, p. 253–263, 2002.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P.; KENNEDY, C. Environment: Waste production must peak this century. **Nature News**, v. 502, n. 7473, p. 615-617, 2013.

HORIBA. Laser scattering particle size distribution analyzer LA 950 V2. Instruction Manual. Japan: 2007.

HUNTERLAB. What is the Hunter Rd, a, b Color Scale?. Disponível em: <<http://measuretruecolor.hunterlab.com/2012/07/12/hunter-rd-a-b-color-scale/>>. Acesso em: 28 mai. 2014.

IMA-NA. Industrial Minerals Association - North America. [on line] Disponível em: <http://www.ima-na.org/?page=what_is_calcium_carb>. Acesso em 20 Ago. 2014.

INDIANA GEOLOGICAL SURVEY. **Rocks and Minerals - Calcite**. Disponível em <<http://igs.indiana.edu/RocksAndMinerals/Calcite.cfm>>. Acesso em 30 Dez. 2013.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: carbon black, titanium dioxide and talc**. Lyon: IARC, 2010. 93 vols.

KABALAH-AMITAI, L. et al. Vaterite crystals contain two interspersed crystal structures. **Science Magazine**, v. 340, n. 6131, p. 454–457, 2013.

KONTREC, J. et al. Influence of some polysaccharides on the production of calcium carbonate filler particles. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 21, p. 4554–4560, 2008.

LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. **Paint and Surface Coatings - Theory and Practice**. 2 ed. New York: Woodhead Publishing Ltd, 1999.

LEVY, G.; FINE, P.; BAR-TA, A. **Treated Wastewater in Agriculture: Use and impacts on the soil environments and crops**. 1 ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2011.

LHOIST. **O que é cal?**. Disponível em: <http://www.lhoist.com/br_br/quer-saber-mais-sobre>. Acesso em 28 jun. 2014.

LIMA, A. B. **O processo produtivo do cimento portland**. 2011. 36f. Monografia (Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LIMITE para chumbo em tintas e vernizes. **Jornal do Senado**, Brasília, 11 jul.2008. Disponível em: <<http://www12.senado.gov.br/jornal/edicoes/2008/07/11/jornal.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2014, p. 4.

LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.

LUZ, A. B; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais– Usos e Especificações**. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MACHADO, P. A. L. **Direito Ambiental Brasileiro**. 10ed. São Paulo: Malheiros Editores, 2002.

MAIA, L. P. et al. Revista Virtual de Química. Disponível em: <<http://boletim.sbq.org.br/n184.php>>. Acesso em: 13 mai. 2014.

MARSH, H. **Activated carbon compendium: a collection of papers from the journal carbon 1996-2000**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2001.

MARTINS, E. C. **Caracterização e quantificação mineralógica da fração argila do horizonte Bi de cambis solos da região de Irati, Paraná, pelo método de Rietveld**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Programa de pós-graduação em química aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

MATTILA, H. -P.; HUDD, H.; ZEVENHOVEN, R. Cradle-to-gate life cycle assessment of precipitated calcium carbonate production from steel converter slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, n. 1, p. 611–618, 2014.

MEDEIROS, S. K. et al. First principles calculations of structural, electronic, and optical absorption properties of CaCO₃ vaterite. **Chemical Physics Letters**, v. 435, n. 3, p. 59-64, 2007.

MCGINITY, W. J.; FELTON, A. L. **Aqueous Polymeric Coatings for Pharmaceutical Dosage**. 3ed. New York: CRC Press, 2008.

MONTEIRO, J. H. P. et al. Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/cartilha4/manual.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2014.

MONTIBELLER FILHO, G. **O mito do desenvolvimento sustentável: meio ambiente e custos sociais no moderno sistema produtor de mercadorias**. Florianópolis: 2 ed. UFCS, 2001.

MORI, Y.; ENOMAE, T.; ISOGAI, A. Preparation of pure vaterite by simple mechanical mixing of two aqueous salt solutions. **Materials Science and Engineering**, v. 29, n. 4, p. 1409-1414, 2009.

MORSE, J. W. Formation and diagenesis of carbonate sediments. **Treatise on Geochemistry**, v. 7, p. 67-85, 2003.

MULHALL, R. A.; BRYSON, J. R. Energy price risk and the sustainability of demand side supply chains. **Applied Energy**, v. 123, p. 327-334, 2014.

OATES, J. A. H.; **Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses**. 1 ed. Buxton: Wiley-VCH, 1998.

OLIVEIRA, F. V.; MARTINS, A. H. Precipitação de Carbonato de Cálcio para Aplicação Industrial. **Revista Escola de Minas - REM**, v. 62, p. 175-183, 2009.

OMYA. **Calcium Carbonate**. Disponível em: <<http://www.omya.com/calciumcarbonate-dolomite>>. Acesso em 29 jul. 2014.

PIZZOLO, J. P. **Estudo comparativo das propriedades da carga caulim calcinado para uso em slurry e como pigmento em tintas**. 2012. 63f. Trabalho Monográfico (Curso de Engenharia Química), Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2012.

PONTES, J. R. M.; CARDOSO, P. A. Usina de reciclagem e compostagem de lixo em Vila Velha: viabilidade econômica e a incorporação de benefícios sociais e ambientais. In: XXVI ENEGEP, 9-11., Fortaleza, 2006. **Anais**. Fortaleza: Abepro, 2006.

RALSTON, H. P. **Extender Pigments - Paint and Coating Testing Manual**, 15 ed. Philadelphia: ASTM, 1995.

RAWLE, A. The importance of particle sizing to the coatings industry Part 1: Particle size measurement. **Advances in Colour Science and Technology**. v.5, n. 1, p. 1-11, 2002.

RIBEIRO, J. C. T.; SANTOS, S. M.; TRAN, H.; TRAN, H. Ocorrência de problemas com lama de cal de baixo teor de sólidos numa fábrica de polpa kraft. **O Papel**. v. 69, n. 6, p. 69-79, 2008.

ROTHON, R. N. **Particulate filled polymer composites**. 2 ed. Shawbury: Smithers Rapra Press, 2003.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Calcário e dolomito In: CETEM: Rochas e minerais industriais**. 1 ed. Rio de Janeiro, 2005.

SANDRONI, P. Dicionário de economia e administração. 1 ed. São Paulo: Nova Cultural, 1996.

SEERIG, R. **Estudo da influência de cargas minerais utilizadas em tintas imobiliárias**. 2013. 32f. Trabalho Monográfico (Departamento de Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SEKKAL, W.; ZAOUI, A. Nanoscale analysis of the morphology and surface stability of calcium carbonate polymorphs. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1587, p. 1-10, 2013.

SCHOFF, CLIFFORD K. **Oil Absorption**. Washington: JCT Coatings Tech, 2009.

SHENG, X. et al. Aragonite-calcite transformation in fossil snail shells of loess sequences in Loess Plateau, Central China. **Chinese Science Bulletin**, v.50, n.9, p. 89-895, 2005.

SILVA, S. A. C. **Caracterização do Resíduo da Serragem de Blocos de Granito. Estudo do potencial de aplicação na Fabricação de Argamassas de Assentamento e de Tijolos de Solo – Cimento**. 1998. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Núcleo de desenvolvimento em construção civil – NDCC, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1998.

SOARES, R. R. **Compósitos de poliuretano – ZnO e poliuretano - SiO₂**. 2012. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pró-reitoria de pesquisa e pós-graduação, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SONG, J. et al. The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 130, p. 42-50, 2014.

SPECIALCHEM S.A, 2013. Manufacturing Process - Precipitated Calcium Carbonate Center. Disponível em: <<http://www.specialchem4polymers.com/tc/precipitated-calcium-carbonate/index.aspx?id=3604>>. Acesso em: 08 mar. 2014.

STRAUCH, M.; ALBUQUERQUE, P. P. **Resíduos: como lidar com recursos naturais**. 1 ed. São Leopoldo: Oikos, 2008.

TEIR, S.; ELONEVA, S.; ZEVENHOVEN, R. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 18-19, p. 2954-2979, 2005.

TILLEY, R. J. D. **Colour and the optical properties of materials: An exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

TRIVERDI, N. C.; HAGEMeyer, R. W. **Fillers and Coatings, Industrial Minerals and Rocks**. 6 ed. Englewood: Society for Mining, 1994.

WANG, J.; BECKER, U. Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO₃). *American Mineralogist*, v. 94, p. 380-386, 2009.

WEN, Y., XIANG, L., JIN, Y. Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route. **Materials Letters**, v. 57, n. 16-17, p. 2565-2571, 2003.

WIBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia - Tecnologia e Aplicações**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2005.

WICKS, W. Z.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P.; WICKS, D. A. **Organic Coatings: Science and Technology**. 3 ed. New York: Wiley-Blackwell, 2007.

WORLD BANK. What a waste: A global review of solid waste management - 2012. Disponível em: <<http://siteresources.worldbank.org>>. Acesso em 17 fev. 2014.

WORLD ECONOMIC AND SOCIAL SURVEY 2013. **Sustainable Development Challenges**. New York: United Nations Publication, 2013.

UNIVERSITY OF COLORADO. **Mineral Structure and Property Data - Aragonite Group**. Disponível em: <<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/aragonite.html>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

VALLE, C. E. **Qualidade ambiental: como ser competitivo protegendo o meio ambiente: como se preparar para as Normas ISO 14000**. 1 ed. São Paulo: Pioneira, 1995.

VERONA, C. C. **Estudo de impacto da variabilidade de resinas alquídicas nas propriedades das tintas**. 2004. 124f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

VIEIRA, O. A eletroquímica e o processo de celulose e papel. Disponível em: <[www.senaipr.org.br/s3ie/.../17.30_-_OSVALDO_VIEIRA\[46183\].pptx](http://www.senaipr.org.br/s3ie/.../17.30_-_OSVALDO_VIEIRA[46183].pptx)>. Acesso em: 29 jul. 2014.

ZHANG, J.; ZHENG, P.; WANG, Q. Lime Mud from Papermaking Process as a Potential Ameliorant for Pollutants at Ambient Conditions: A Review. **Journal of Cleaner Production**, 2014. In press.