



OBTENÇÃO DE CONCENTRADO DE COR (*MASTERBATCH*) A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE PIGMENTO DE RESÍDUOS DE CARVÃO EM PEBDL

Suelen Sorato Mendes¹

Débora De Pellegrin Campos²

Carolina Resmini Melo Marques³

Aline Resmini Melo⁴

Resumo: A extração de carvão gera uma grande quantidade de água ácida contendo metais pesados devido à lixiviação de resíduos de carvão, principalmente pírita, gerando um problema denominado drenagem ácida de minas (DAM). A neutralização dos efluentes contaminados por DAM acarretam na precipitação dos metais, ocasionando grandes quantidades de lodo que necessitam de uma disposição adequada. Diante disso, estudou-se a síntese de pigmento a partir dos metais contidos no lodo tratado e a posterior fabricação de um concentrado de cor (*masterbatch*) para a indústria plástica. O pigmento sintetizado não atingiu o valor mínimo de teor Fe_2O_3 necessário para ser considerado um produto comercial pela NBR 5.801. O *masterbatch* produzido apresentou grande porosidade devido o valor de umidade do pigmento em pó. A baixa qualidade do concentrado acarretou em problemas de bolhas de ar nos corpos de prova injetados. Porém, as propriedades mecânicas dos plásticos não se alteram significantemente com o uso do concentrado. A quantidade de material residual no pigmento em pó também afetou a qualidade dos corpos de prova, resultando em pontos pretos e má dispersão em alguns pontos.

Palavras-Chave: Resíduos de Carvão; DAM; Masterbatch; Indústria Plástica.

1 INTRODUÇÃO

Devido à atividade de beneficiamento do carvão mineral, a região sul do Brasil sofre com os problemas ambientais gerados pelo segmento. Alguns estudos provaram a possibilidade de síntese de pigmentos provenientes da precipitação de metais contidos em drenagens ácidas de minas. Com isso, o trabalho propõe o estudo da obtenção de um concentrado de cor (*masterbatch*) de alto valor agregado, a partir da incorporação desse pigmento em veículo polimérico. Avaliando o

¹ Acadêmica do Curso de Engenharia Química. E-mail: susorato@gmail.com

² Professora no Curso de Engenharia Química, Faculdade Satc. E-mail: debora.campos@satc.edu.br

³ Professora no Curso de Engenharia Química, Faculdade Satc. E-mail: caroline.marques@satc.edu.br

⁴ Coordenadora do Curso de Engenharia Química, Faculdade Satc. E-mail: aline.melo@satc.edu.br

concentrado de cor gerado através dessa incorporação, assim como também, o uso do mesmo para a confecção de produtos plásticos injetados.

Segundo Soares *et al.* (2008), no Brasil a produção de carvão se concentra apenas nos Estados da região sul do país, sendo o Rio Grande do Sul o responsável pela maior produção do minério. A disposição fora de controle dos rejeitos acarretaram variados problemas, sendo um deles a geração de drenagem ácida de minas.

Abaixo segue definições da literatura da formação e neutralização da DAM, estudos de síntese de pigmentos a partir da mesma, as características dos óxidos de ferro e o processo produtivo de *masterbatches*.

2 DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS (DAM)

A drenagem ácida de minas, de acordo com Mello *et al.* (2014), é um fenômeno iniciado com a retirada de rochas minerais contendo sulfatos do interior da terra, pelas atividades de beneficiamento do carvão, e que expostas ao oxigênio atmosférico e a água desencadeiam uma reação de oxidação.

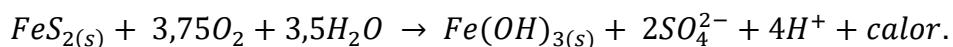
O assoreamento das drenagens naturais acarreta a redução e, por vezes, a erradicação dos ecossistemas aquáticos, junto com o aumento da salinidade das águas (TEIXEIRA; PIRES, 2002).

Rica em íons metálicos solúveis e em minerais sulfetados (pirita, pirolusita e calcopirita), Madeira (2010) explica que a reação de oxidação da DAM gera elevadas concentrações de sulfatos metálicos em solução aquosa. Devido a pirita (FeS_2) ser o maior constituinte dos rejeitos, os principais componentes são o Fe^{+2} e SO_4^{2-} .

Conforme Soares *et al.* (2008), a DAM extremamente ácida contém ferro, alumínio, sulfato e metais pesados como chumbo (Pb), manganês (Mn) e cádmio (Cd). Sendo sua acidez relacionada com a estrutura do bissulfeto de ferro.

Encontrado como pirita e marcassita, o FeS_2 , segundo Soares *et al.* (2008), é diferenciado apenas pelas formas cristalográficas, sendo a marcassita ortorrômbica e a pirita isométrica. A pirita é geralmente associada ao carvão, sendo mais estável que a marcassita. As características tais como textura, tamanho de partícula, porosidade, estrutura cristalina e policristalinidade são fatores importantes

na oxidação. A oxidação da pirita e da marcassita é dada pela reação estequiométrica geral:



A reação de oxidação da pirita é complexa e compõe-se de um mecanismo contendo reações oxi-redutoras, hidrólise, catálise e formação de íons. A oxidação do enxofre libera Fe^{+2} solúvel e Fe^{+3} precipitado na forma de hidróxidos. As etapas onde o O_2 é o elemento condutor, a reação é muito lenta indiferente do pH do meio. As etapas de oxidação pelo Fe^{+3} em $pH < 4$ são rápidas, e a oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} na mesma faixa de pH são lentas, podendo ser catalisadas através de bactérias, sendo a mais importante a bactéria *Thiobacillus Ferrooxidans* (TEIXEIRA, PIRES, 2002; SOARES *et al.*, 2008).

De acordo com Mello (2014), a coloração característica de marrom avermelhado nas localidades onde escorrem as águas ácidas é proveniente da oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} , que tem como produto um precipitado de $Fe(OH)_3$.

Conforme Gaivizzo *et al.* (2000), a formação de ácido sulfúrico através da oxidação da pirita promove a solubilização dos minerais existentes na mesma.

3.1 TRATAMENTO E NEUTRALIZAÇÃO DA DAM

Madeira (2010) explica que a remediação da DAM pode ocorrer tanto por sistema ativo quanto por sistema passivo, sendo que ambas podem ocorrer com presença ou ausência de bactérias. O sistema ativo é destinado para minas com recursos de controle e manutenção da planta, enquanto que o passivo é para casos de minas com atividades suspensas e vazões baixas de efluentes ácidos a serem tratados.

Johnson e Hallberg (2005) explicam que o método ativo abiótico mais utilizado é a adição de agentes de neutralização química, aumentando o pH do efluente e acelerando a reação química de oxidação do ferro ferroso (para a oxidação do ferro também são necessários agentes de oxidação, como um hidróxido ou peróxido). Segundo os autores, essa neutralização gera um lodo com metais dissolvidos, os quais são determinados de acordo com o efluente de mina tratado. A

neutralização ativa é eficaz, porém acarreta problemas com a eliminação do volume de lodo ativo e altos custos operacionais. Sendo os reagentes de neutralização o carbonato de cálcio, óxido de cálcio (cal), carbonato de sódio, hidróxido e óxido de magnésio e hidróxido de sódio. A escolha do agente de neutralização depende do custo e eficácia.

3.2 PIGMENTOS

Segundo Rabello (2000), os pigmentos são aditivos utilizados para conferir cor aos materiais, também podem aumentar o brilho, aumentar a opacidade ou ter outras características como, por exemplo, estabilidade à radiação ultravioleta. Os pigmentos se subdividem em: pigmentos orgânicos, inorgânicos, solúveis e especiais. Os especiais são aqueles que se originam de uma mistura de pigmentos e podem ter efeitos fluorescentes, aspecto metálico ou ainda perolizado.

De acordo com Madeira (2010), os primeiros pigmentos a serem utilizados pela humanidade foram os tons em amarelo. Sendo o óxido de ferro monohidratado, mais conhecido como goethita, o responsável por essa coloração.

A opacidade de um pigmento depende das dimensões das suas partículas e da diferença entre o índice de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento se encontra disperso (SPINELLI, 2002).

A cor obtida pela adição de pigmentos depende da absorção e espalhamento (refletância) de luz incidente na amostra. Não ocorre refletância se o tamanho de partícula for muito pequeno ou muito grande (RABELLO, 2000).

3.3 ÓXIDOS DE FERRO: GOETHITA, HEMATITA E MAGNETITA

O ferro é o elemento mais abundante da crosta terrestre, compondo 30% da massa total do planeta. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro (GUIMARÃES, 2007).

A maioria dos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro possuem estrutura cristalina, porém o grau de ornamento estrutural e o tamanho do cristal variam de acordo com as condições sob as quais os cristais foram obtidos (MAGALHÃES, 2008).

Os óxidos de ferro naturais e sintéticos podem, dependendo da sua estrutura cristalina e estado de oxidação, apresentar-se como várias fases. Entre elas é possível citar a goethita ($\square\text{-FeOOH}$), a lepidocrocita ($\square\text{-FeOOH}$), a hematita ($\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a maghemita ($\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4). Cada uma destas fases apresenta propriedades bastante distintas entre si (GUIMARÃES, 2007).

Os pigmentos de óxido de ferro podem ser naturais e/ou sintéticos e apresentam uma grande variedade de cores. Algumas cores são puras, como o amarelo (com alto teor de goethita – FeOOH), o vermelho (com alto teor de hematita – Fe_2O_3) e o preto (com alto teor de magnetita – Fe_3O_4) (SILVA, 2010).

3.4 ROTAS DE SÍNTESE DE PIGMENTOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CARVÃO

Pizzolo e Peterson (2012) obtiveram pigmentos a partir de DAM da Carbonífera Criciúma. Os autores realizaram a neutralização a partir de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,48 mol/L. A secagem foi conduzida em estufa. O tratamento térmico foi realizado em um forno com taxa de 15°C/min até estabilização da temperatura em 900°C, mantendo a temperatura por 1 hora. A amostra foi calcinada para a obtenção da hematita, e posteriormente foram realizados ensaios para utilização como pigmento de vidro.

Madeira *et al.* (2014) produziram pigmentos de óxido de ferro através da solução aquosa de sulfato ferroso com concentração de 0,1 mol/L, misturada a quantidades de soda cáustica (0,2 mol/L), a 25°C. Da mistura obtiveram um lodo verde intermediário, esse lodo foi oxidado através de introdução de oxigênio por compressores laboratoriais, sendo então lavado sucessivas vezes e seco por 12 horas a 110°C.

Marcello *et al.* (2008) utilizaram lodo proveniente de uma estação de tratamento de DAM e produziram pigmentos com a secagem do lodo a 105°C por um tempo de 8 horas. Os autores utilizaram o pigmento produzido como coloração de peças cerâmicas. Quanto a esse pigmento puro, os mesmos não obtiveram bons resultados, comparado aos pigmentos comerciais.

Netto (2001) produziu pigmentos de goethita com incorporação de íons cobre (II), precipitando hidróxido de ferro III com hidróxido de potássio a 70°C por 350 horas. O sólido obtido da goethita pura foi lavado com água deionizada para

retirada de íons nitrato, enquanto que a remoção de fases amorfas foi realizada por aquecimento com ácido sulfúrico 3 mols/L durante 2 horas.

Madeira (2010) realizou um trabalho para encontrar as condições ótimas de recuperação de ferro presente da DAM. A autora realizou a neutralização do efluente através de NaOH a diferentes valores de pH, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante além do oxigênio dissolvido. O lodo produzido foi tratado em proporções estequiométricas com ácido sulfúrico ou clorídrico em agitação constante. Para retirada dos íons sulfato, foram realizadas sucessivas lavagens com água destilada em valores de pH diferentes. O precipitado foi seco a 110°C e calcinado a diferentes temperaturas. Os resultados de Fe₂O₃ foram baixos, devido à presença de teores altos de alumínio e sulfato. Para essa remoção testes submetendo as amostras úmidas a diferentes quantidades de solução de NaOH foram realizados. Os resultados obtidos pela autora mostraram que a lavagem deixou a amostra com valores de Fe₂O₃ essenciais para a sua comercialização.

Silva (2010) realizou um trabalho de síntese de pigmentos (goethita, hematita e magnetita), além de coagulantes para tratamento de efluentes através das águas ácidas da DAM. O autor utilizou o método de titulação potenciométrica para determinação de pH's ideais para a precipitação do ferro (produção de pigmento) e ferro/alumínio (produção de coagulantes). Com isso, o pH ideal para a precipitação encontrado foi de 3,1±0,1 e de 5,1±0,1 para lodo férrico e lodo férrico aluminoso, respectivamente. Foram realizadas quatro metodologias para a precipitação em ambos os pH's, sendo a melhor metodologia a que se utiliza NaOH 4 mols/L, seguida de titulação com NaOH 1 mol/L e lavagem com água destilada. Para a síntese do pigmento amarelo (goethita), o lodo férrico precipitado em pH 3,1±0,1 foi dissolvido em ácido nítrico diluído (50%) obtendo uma solução de nitrato férrico. Em seguida o material foi lavado com água destilada e seco. Os resultados obtidos em comparação com o pigmento comercial revelaram que o pigmento sintetizado a partir do lodo da DAM possuía uma pureza acima de 95%.

3.5 CONCENTRADOS DE COR (MASTERBATCHES)

De todas as alternativas de coloração de polímeros disponíveis hoje para os transformadores, os *masterbatches* (concentrados de cor) são de longe a opção preferida (CLARIANT, 2006).

Os concentrados de cor são originados pela incorporação de altas quantidades de pigmentos e/ou aditivos em veículo polimérico. Podendo ser: granulados (*masterbatches*), em pó (*dry-blends*) e universais. Os concentrados tipo *dry-blends* são colorantes dispersos em veículo não polimérico e utilizados em forma de pó no polímero de aplicação. Esse tipo de concentrado possui uma boa homogeneização com o polímero de aplicação, porém tende a causar contaminação, pois são póis muito finos e que causam inconveniências quanto à mistura a seco e manipulação, ocasionando problemas de limpeza na planta industrial (RABELLO, 2000).

Os concentrados universais, segundo Helman (s/d) geram um produto de granulometria irregular, pois é produto da dispersão de colorantes em veículo aglomerante, onde o veículo aglomerante pode interferir nas propriedades do produto final. Pode ser ou não de boa homogeneização, dependendo do polímero em que é aplicado.

Segundo Clariant (2006), uma das indústrias brasileiras de *masterbatches*, os *masterbatches* oferecem inúmeros benefícios aos processadores, tais como: custos operacionais competitivos, alta produtividade, tempo reduzido de preparo, excelente flexibilidade dos processos.

De acordo com Rabello (2000), concentrados sólidos (granulados) são produzidos por veículo polimérico que pode ser o mesmo ou outro que seja compatível com o polímero que receberá a coloração. Cerca de 90% do consumo de concentrados pertence ao tipo granular.

Segundo Helman (s/d) o processo de fabricação dos *masterbatches* começa com a seleção do colorante, do veículo polimérico compatível para uma determinada aplicação, e a escolha de aditivos de processo. Os mesmos são pesados, misturados e dosados e depois são incorporados. O processo de incorporação ocorre com a fusão, plastificação e cisalhamento dos materiais em extrusoras, para em seguida o material ser granulado.

Michaeli *et al.* (1995) explica que o processo de granulagem é a realização de corte do plástico em pequenos pedaços, podendo ser a quente ou a frio. No sistema a frio o plástico após a plastificação é resfriado para então ser cortado em pedaços, tendo como desvantagem a formação de rebarbas, dificultando o deslizamento dos grânulos. Já no sistema a quente, o plástico é plastificado em uma extrusora contendo uma placa furada simples, onde o material é prensado. O

material sai em forma de cordas que são cortadas por facas, os pedaços são resfriados por ar ou água. Nesse processo a formação de rebarbas é inexistente.

Os concentrados podem ser usados de maneira lucrativa em qualquer material termoplástico, para praticamente qualquer fim, e são adequados para todos os tipos de extrusoras (MICHAELI *et al.*, 1995).

Um dos aspectos importantes para a aplicação do *masterbatch*, é seu valor de índice de fluidez. Segundo Farhan (2016) o índice de fluidez (IF) representa a facilidade ou dificuldade ao escoamento do material pelo equipamento e matriz da máquina. O IF influencia a cor do material pigmentado, sendo que o IF do concentrado deve apresentar um valor maior do que a do polímero que será colorido. Esse fator é importante para obtenção de uma cobertura uniforme, sem variações de coloração nos lotes ou aparecimento de manchas claras ou escuras.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A síntese do pigmento foi realizada utilizando o lodo tratado da mina Cruz de Malta da cidade de Treviso-SC, pertencente à Carbonífera Rio Deserto. A mina, com atividade de extração de carvão, trata o efluente ácido gerado através de sistema ativo abiótico com a adição de cal (óxido de cálcio). A concentração média da solução cal/água utilizada é aproximadamente 0,67 mol/L. Antes da realização dos testes verificou-se o pH do lodo tratado.

A síntese do pigmento foi realizada no Laboratório de Química II, do curso de Engenharia Química. Para tal, utilizou-se três rotas distintas (tabela 1) a fim de verificar a melhor rota de síntese.

Tabela 1: Materiais utilizados para a síntese do pigmento.

Rota	Reagentes
I	Hidróxido de Sódio (NaOH)
II	Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)
III	Água destilada

Fonte: Do autor

Como base foram considerados os trabalhos de alguns autores, onde em suas conclusões verificaram que lavagens alcalinas aumentam a qualidade do pigmento obtido e a utilização de ácido sulfúrico diminui as regiões amorfas.

4.1 ROTA EXPERIMENTAL DE SÍNTESE I

Para essa rota inicialmente adotou-se a concentração de 1 mol/L da solução de NaOH para as lavagens alcalinas. O primeiro teste foi realizado utilizando uma proporção de lodo e solução alcalina de 1:1, em seguida o material foi filtrado e seco em estufa à 110°C. O produto obtido nesse valor de concentração resultou em um material com sais precipitados, possivelmente ocasionados pela saturação de hidróxido.

Diante disso, realizou-se um segundo teste diminuindo a concentração da solução para 0,5 mol/L. As lavagens, a filtração e a secagem seguiram as mesmas condições do primeiro teste, a partir desse método obteve-se um produto sem a presença de precipitados. Visivelmente a coloração do pigmento dessa rota originou um pigmento amarronzado (figura 1). O material seco foi moído em almofariz e analisado por Fluorescência de Raios X (FRX).



Figura 1: Pigmento obtido na rota de síntese I
Fonte: Do autor

4.2 ROTA EXPERIMENTAL DE SÍNTESE II

Este método consistiu na utilização de ácido sulfúrico como forma de obter um pigmento mais cristalino, como sugere o estudo de Netto (2001). Em seu trabalho, o autor menciona a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), para eliminação das

regiões amorfas. A concentração de ácido utilizada foi o valor proposto pelo autor de 3 mol/L.

O primeiro teste desta rota experimental foi realizado misturando-se de 0,025 L da solução ácida com 0,5 L de lodo em uma temperatura aproximada de 60°C em de chapa aquecedora. Durante o experimento constatou-se que o material apresentou uma mudança significativa na coloração, atingindo um tom semelhante ao preto. Com isso, o experimento foi interrompido 1 hora de aquecimento. O material foi filtrado e seco em estufa à 110°C.

O produto obtido deste teste foi descartado, pois resultou em um pó fino de coloração acinzentada, possivelmente oriundo da oxidação do material pelo ácido sulfúrico, já que o mesmo é um forte oxidante. Para constatar se o tempo de reação era um interferente na coloração, um teste foi realizado com a mesma quantidade do primeiro, porém por um período de 0,25 horas. O resultado obtido foi semelhante ao anterior, ocasionando uma coloração escura.

Diante desse resultado, outros testes foram realizados utilizando valores menores da solução de H_2SO_4 (tabela 2), assim como, alternando a temperatura de aquecimento. Inicialmente utilizou-se 0,001 L de solução para cada 0,5 L de lodo, em aquecimento por 40°C durante 1 hora. O material foi filtrado, seco e moído em almofariz, resultando em um pigmento de uma coloração amarronzada (figura 2a).

Tabela 2: Condições de síntese da rota II

Tentativa	Quantidade da Solução H_2SO_4 (L)	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (horas)
II T.1	0,001	40 ± 0,5	1
II T.2	0,005	60 ± 0,5	1
II T.3	0,010	70 ± 0,5	1

Fonte: Do autor



Figura 2: Pigmentos obtidos na rota de síntese II: a) T.1, b) T.2 e c) T.3.
Fonte: Do autor

Em outro teste, a quantidade de solução de ácido sulfúrico utilizada foi de 0,005 L para cada 0,5 L de lodo, em aquecimento por 1 hora à 60°C. O produto desse teste foi filtrado, seco e moído, resultando também em uma coloração amarronzada (figura 2b).

Em um último teste utilizou-se 0,010 L de solução para cada 0,5 L de lodo, em aquecimento à 70°C e período de 1 hora. O produto desse teste também foi filtrado, seco e moído, resultando semelhantemente aos outros testes em um pigmento com coloração amarronzada (figura 2c). Todas as amostras foram analisadas em Fluorescência de Raios X.

4.3 ROTA EXPERIMENTAL DE SÍNTESE III

Essa rota foi realizada como comparativo das rotas descritas anteriormente, como forma de verificar se a utilização dos reagentes é significante. Desta forma, as lavagens dessa rota ocorreram na ausência de reagentes, sendo utilizada apenas água destilada na proporção 1:1 de água e lodo. O material foi filtrado, seco a 110°C e moído em almofariz. A coloração desta rota (figura 3) originou um tom semelhante aos pigmentos das rotas I e II. O material assim como os pigmentos das demais rotas foram analisadas por FRX.



Figura 3: Pigmento obtido da rota de síntese III
Fonte: Do autor

4.5 PRODUÇÃO DO *MASTERBATCH*

A produção do *masterbatch* foi realizada nas dependências da Empresa Cristal Master, Joinville –SC. O teste foi dado pela incorporação do pigmento sintetizado com resina polimérica de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). O pigmento utilizado para a produção do concentrado foi a tentativa T.1 da rota de síntese II (II. T1), por possuir uma maior concentração de teor de ferro e menor quantidades de alguns componentes (MgO , CaO e SO_3) em relação as demais rotas.

Inicialmente adotou-se uma porcentagem de 20% de pigmento para 80% de resina em extrusora monorosca. Porém, não foi possível estabilizar o processo devido ao alto teor de umidade do pigmento em pó (13%), esse fator ocasionou um produto muito poroso, sendo necessário o interrompimento do teste.

A mistura de pigmento e resina foi retirada do dosador da extrusora e seco em estufa por 24 horas à 80°C, a fim de diminuir o teor de umidade. O percentual ideal de umidade para trabalhar com plástico deve ser inferior à 1%.

Um novo teste foi realizado, utilizando uma extrusora dupla-rosca para aumento do cisalhamento, com uma concentração de 8% de pigmento e 92% de PEBDL. O motivo da nova formulação foi a necessidade de maior quantidade de resina para alimentar o canhão da extrusora utilizada. A temperatura e a pressão da massa neste teste foi de respectivamente 203°C e 58 bar, com um torque de 39%, uma dosagem de 7kg/h e 450 RPM.

4.6 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram confeccionados em injetora monorosca modelo NFN 150P no laboratório LACAMI, do curso de Engenharia Mecânica da Satc. Para os testes utilizou-se polietileno de alta densidade (PEAD) da Braskem, sendo esta resina compatível com a resina veículo do *masterbatch* produzido.

A injetora utilizada possuía três zonas de temperatura. Para o processamento foram utilizadas as temperaturas de 179 °C, 198 °C e 189 °C para a zona 1, zona 2 e zona 3, respectivamente. Três formulações (tabela 3) foram realizadas alternando a porcentagem de *masterbatch* utilizada. Uma formulação de 3% de pigmento amarelo comercial e 97% de PEAD também foi utilizada para fins de comparação. Em ambas as confecções não se utilizou nenhum tipo de aditivo para melhoramento da injeção.

Tabela 3: Formulações para confecção dos corpos de prova.

Formulação I	Formulação II	Formulação III
3% <i>Masterbatch</i>	6% <i>Masterbatch</i>	10% <i>Masterbatch</i>
97% de PEAD	94% de PEAD	90% de PEAD

Fonte: Do autor

O dimensionamento dos corpos de prova seguiram a normativa ASTM D638, segundo os valores do molde para o tipo I, assim como os parâmetros para a realização de ensaios mecânicos. Todos os corpos confeccionados foram analisados quanto a sua resistência mecânica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão abordados os resultados e análises obtidas de todas as etapas deste estudo.

5.1 ESCOLHA DA ROTA DE SÍNTESE

A escolha da melhor rota de síntese foi determinada através da análise das FRX realizadas, a fim de quantificar os componentes contidos no pigmento e

verificar qual rota proporcionou um resultado de Fe_2O_3 mais significante. Para as análises de FRX, os materiais foram calcinados.

Os resultados semi-quantitativos obtidos demonstraram que as porcentagens de Fe_2O_3 das amostras ficaram próximas a 50-60% do total de componentes do pigmento.

Devido à porcentagem de Fe_2O_3 entre as rotas serem próximas, levou-se em consideração na escolha o percentual dos demais componentes. A tabela 4 apresenta os valores de FRX de todas as rotas.

Tabela 4: Valores de FRX das rotas experimentais

Análise	Quantidade (%)				
	I	II T.1	II T.2	II T.3	III
Fe_2O_3	48,310	57,210	52,598	52,642	56,034
SiO_2	12,598	12,941	11,207	11,637	13,174
Al_2O_3	6,647	8,626	7,199	7,582	8,833
CaO	15,070	8,029	10,442	10,600	6,265
SO_3	5,452	4,633	11,757	11,500	1,917
MgO	7,764	4,072	2,730	2,070	9,286
MnO	2,319	2,818	2,552	2,456	2,752
ZnO	0,683	0,718	0,650	0,649	0,745
K_2O	0,731	0,681	0,618	0,599	0,624
NiO	0,072	0,095	0,077	0,072	0,079
SrO	0,166	0,088	0,091	0,083	0,090
CuO	0,032	0,036	0,031	0,033	0,032
ReO_2	-	0,024	-	-	-
Y_2O_3	0,021	0,023	0,02	0,021	0,023
Zr_2	-	0,006	-	-	-
Nd_2O_3	0,087	-	-	-	-
V_2O_5	0,041	-	-	-	0,015
Ag_2O	0,006	-	-	-	0,006
P_2O_5	-	-	0,023	0,043	-
ZrO_2	-	-	0,006	0,013	0,003
CeO_2	-	-	-	-	0,122

Fonte: Do autor

A rota I foi desconsiderada pelo alto teor de CaO (15,07 %) comparada as demais rotas. O óxido de cálcio é obtido pela decomposição térmica do calcário, que possui como constituinte o carbonato de cálcio. Na indústria plástica é comum o uso

de cargas, como o carbonato de cálcio, para a redução nas porcentagens de pigmentos a base de dióxido de titânio (pigmento branco). Por esse motivo, a rota I foi descartada temendo falhas na coloração.

As rotas II T.2 e II T.3 foram descartadas pelo aumento no teor de SO_3 (11,76% e 11,5%, respectivamente), enquanto que as outras rotas não obtiveram valores maiores que 5%. Essas rotas foram descartadas pela preocupação da degradação tanto do material confeccionado, quanto dos equipamentos utilizados.

As melhores rotas foram então as rotas II T.1 e III, porém a rota III apresentou cerca de 6% a mais no teor de MgO . Segundo Rabello (2000) pigmentos a base de zinco e manganês não são viáveis devido à oxidação. Considerando esses fatores a rota escolhida foi a rota II T.1.

Escolhida a rota de síntese, o produto foi produzido em maior escala para confecção posterior do *masterbatch*, observou-se que a coloração obtida apresentou tom marrom avermelhado, apesar da utilização da mesma formulação e mesmo íodo. Durante a secagem do material, as temperaturas oscilaram do *set-point*, pela utilização de uma segunda estufa. Esse fator possivelmente alterou a coloração do pigmento pela forma como o ferro ficou presente na amostra.

Madeira (2010) verificou que o pico endotérmico observado em uma de suas rotas de síntese foi de 254°C para a transição de goethita para hematita, ressaltando que a coloração do material ficou em um patamar entre pigmento amarelo e pigmento vermelho, tendo uma ligeira tendência ao vermelho.

Para a determinação da forma como o ferro se apresentou nesse pigmento, o mesmo foi caracterizado por difração de raios-x (DRX). Conforme o resultado obtido (figura 4) identificou-se apenas o óxido de silício, o carbonato de cálcio e o sulfato de cálcio presentes no pigmento. Toda a forma de ferro contida está com morfologia amorfa, não sendo identificado pela análise. Esse resultado impediu a comparação do pico do ferro presente no pigmento com os picos de DRX encontrados na literatura dos óxidos de ferro existentes.

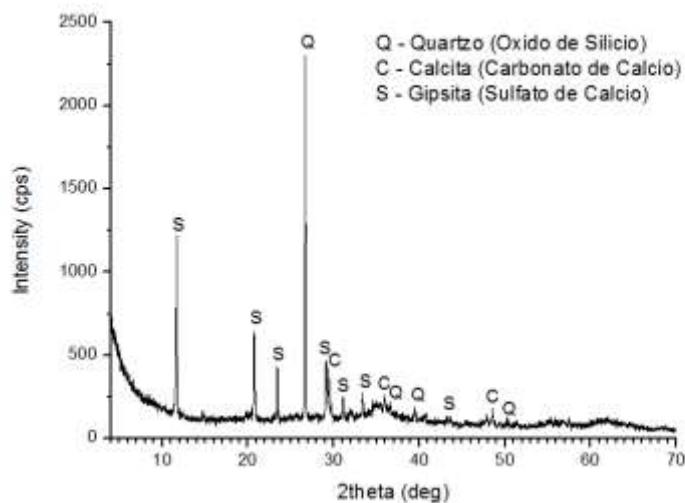


Figura 4: Difratograma da amostra escolhida

Fonte: Do autor

Segundo Madeira (2010), a NBR 5.801 considera adequado para comercialização o percentual de no mínimo 83% de teor de Fe_2O_3 . O pigmento obtido no estudo, no entanto, não alcançou valores superiores a 60% óxido de ferro, não podendo ser então qualificado para uso comercial.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO *MASTERBATCH*

O primeiro teste realizado (20% de pigmento + 80% de resina) para obtenção do *masterbatch* foi descartado de início, pois observou-se que o material estava saindo da extrusora com muitas falhas e uma alta porosidade. Depois de 24 horas em estufa a uma temperatura de 80 °C, a mistura (resina + pigmento) que estava com 13% de umidade, atingiu uma porcentagem de 4%. Esse valor ainda é alto, considerando que o ideal seria 1%. Porém, levando-se em conta que resinas hidroscópicas conseguem atingir o valor necessário de umidade para a produção do *masterbatch*, concluiu-se que o pigmento não atingiria o percentual necessário apenas com a secagem da amostra em estufa.

O teste da incorporação com o valor de 4% de umidade (8% de pigmento + 92% de resina) também não atingiu bons resultados, o material ainda apresentou porosidade (menor que o primeiro teste) e o tamanho dos pellets oscilaram durante o processo, mesmo sem qualquer modificação na configuração do granulador.

A porosidade apresentada no material (figura 5) faz com que o mesmo não possa ser considerado um bom produto.



Figura 5: Masterbatch obtido pela incorporação do pigmento sintetizado em PEBDL
Fonte: Do autor

Como já mencionado, o valor do índice de fluidez é fator importante para a escolha do polímero a ser colorido, porém a porosidade oriunda no concentrado produzido acarretaria em um valor falso de IF, não sendo relevante. Com isso, o mesmo não pode ser caracterizado quanto ao seu índice de fluidez, assim como também, as análises de migração, resistência térmica e densidade específica pelos mesmos motivos.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram caracterizados quanto sua deformação através da normativa ASTM D638, em EMIC (máquina universal de ensaios) com célula de carga de 100KN. A velocidade do ensaio utilizada foi de 5 mm/min, valor proposto pela norma.

Seguindo o princípio de estabilidade do processo dado por Santos (2013), um material pode ser considerado estável durante o processamento quando alterações ou danos na estrutura pigmentar ou polimérica não ocorrem, ou seja, a repetibilidade e a regularidade das peças devem se manter a partir do momento que a massa polimérica se uniformiza na injetora. Os corpos de prova realizados, a partir

do momento que se tornaram uniformes se mantiveram estáveis até o final do processo.

As três formulações confeccionadas contendo o *masterbatch* em estudo foram ensaiadas, assim como, a formulação comercial. Os ensaios nos corpos de prova foram realizados quanto sua resistência à tração, resultando no gráfico de tensão-deformação (figura 6).

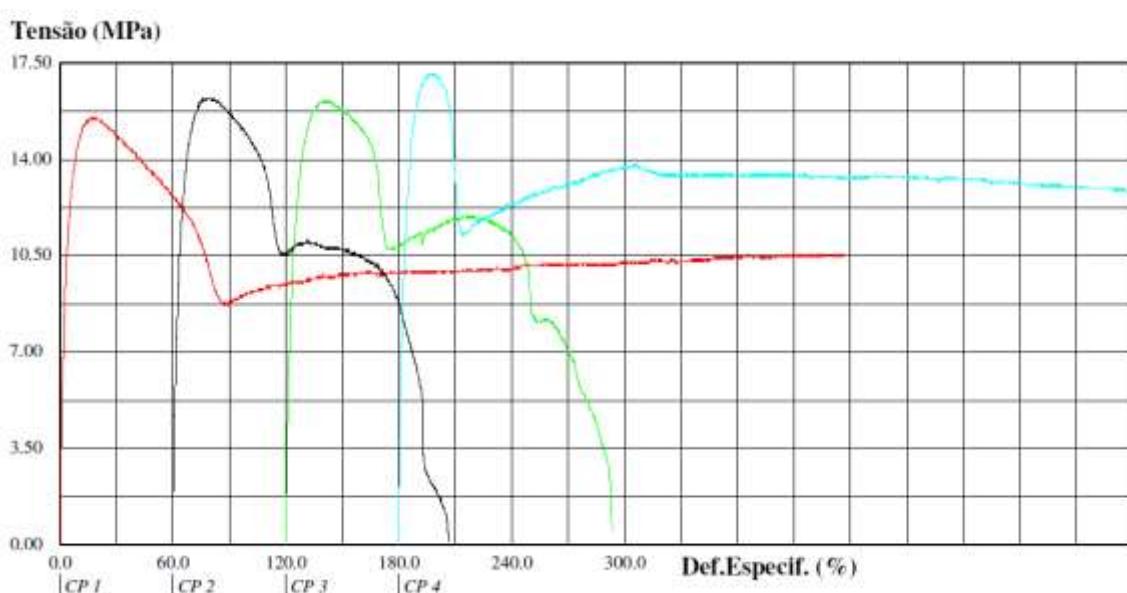


Figura 6: Diagrama tensão x deformação dos corpos de prova
Fonte: Do autor

Na figura 6 encontram-se os resultados referentes aos 4 tipos de formulações ensaiadas. Onde CP1, CP2 e CP3 são respectivamente 3, 6 e 10% de *masterbatch* sintetizado e CP4 contendo 3% de concentrado comercial.

Pode-se perceber que as regiões elásticas de CP1, CP2 e CP3 não possuem grandes diferenças, atingindo respectivamente tensões de 15,6 MPa, 16,2 MPa e 16,1 MPa. Relacionando a tensão máxima que CP4 atingiu antes da deformação plástica (17,1 MPa), os valores dos corpos de prova com o concentrado sintetizado obtiveram bons resultados, já que a utilização do pigmento sintetizado não altera significantemente a rigidez do material plástico.

Nota-se que após a tensão máxima que o material suporta (limite de escoamento) sem sofrer deformações permanentes, a tensão cai até estabilizar a deformação (alongamento). Nos ensaios dos corpos de prova CP1 e CP4 foi

necessário ser dado fim de curso no equipamento, pois verificou-se que o material iria alongar até atingir um limite de resistência à tração.

Os corpos de prova CP2 e CP3 chegaram à ruptura rapidamente devido a bolhas de ar contidas, como demonstra a figura 7. Esses defeitos eram visíveis na maioria dos corpos de prova, com maior intensidade em CP2 e CP3 pelo aumento na porcentagem de concentrado utilizada na injeção. A formação dessas bolhas de ar nos injetados deve-se a umidade do pigmento, o que já era um problema conhecido na produção do concentrado.

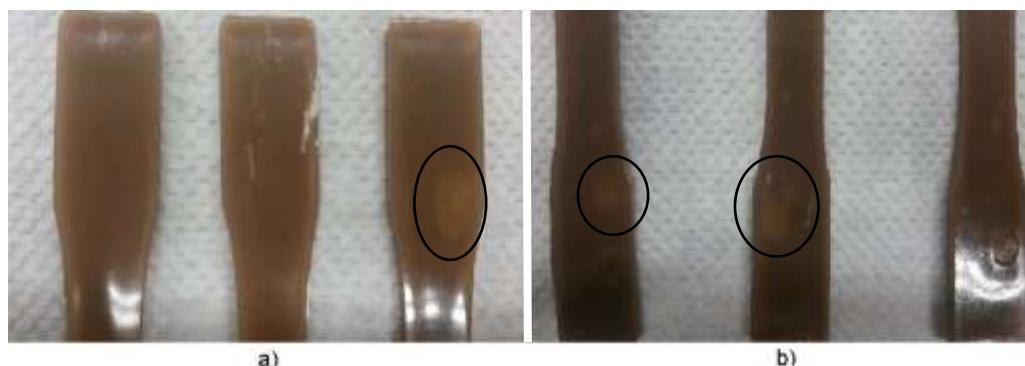


Figura 7: Corpos de prova com presença de bolhas de ar: a) CP2, b) CP3
Fonte: Do autor

As bolhas de ar também apareceram nos corpos de prova CP1 e CP4, mesmo o último sendo oriundo de uma injeção através de pigmento comercial. Porém, como a cobertura do pigmento comercial é maior, as bolhas ficam pouco visíveis. Durante o ensaio de tração verificou-se que o corpo de prova continha uma bolha, sendo que a mesma por estar em um determinado ponto não ocasionou a ruptura da amostra como no caso de CP2 e CP3. Outro fator que pode ter ocasionado as bolhas, são os tempos de recalque e resfriamento das peças.

Segundo Wilkinson *et al.* (s/d), na fase de recalque as moléculas do polímero iniciam a cristalização logo após a cavidade do molde ser preenchida. O processo de recalque começa na camada externa e termina no centro da peça injetada, se esse processo for muito curto ocorre a formação de espaços vazios.

Visivelmente notou-se também nos corpos de prova CP1, CP2 e CP3 o aparecimento de manchas brancas ao longo do material (figura 8). Segundo Wilkinson *et al.* (s.d.) o aparecimento de manchas na direção do fluxo em processos de injeção pode ocorrer pela utilização de compostos higroscópicos (como a poliamida) que podem sofrer hidrólise e pela degradação térmica do material.

Apesar da inexistência de resinas higroscópicas na formulação dos corpos de prova, a resina de PEAD pode armazenar superficialmente a umidade. Assim como, sabe-se que o masterbatch em uso continha um percentual úmido, fatores que levaram a possível defeito superficial dos corpos de prova. Falha que não ocorreu em CP4, reforçando o conceito.



Figura 8: Manchas superficiais nos corpos de prova: a) CP1 e b) CP2
Fonte: Do autor

Nas peças injetadas pode-se verificar também a existência de pontos negros em toda a extremidade dos corpos de prova, tanto de CP1, CP2, CP3 e CP4 (figura 9). Os pontos negros são oriundos dos elementos residuais que constituíam o lodo utilizado para a produção do pigmento.



Figura 9: Pontos negros nos corpos de prova: a) CP2 e b) CP4
Fonte: Do autor

O aparecimento das sujidades na peça padrão (CP4) pode ser explicado por uma purga ineficiente do material da extrusora, já que o mesmo foi o último a ser injetado.

6 CONCLUSÕES

O material em estudo apresentou diversos problemas que o descartam para uma possível aplicação industrial, sendo elas o percentual abaixo do especificado de Fe_2O_3 , a coloração e a umidade presente. Sendo que a umidade foi um grande interferente na extrusão do *masterbatch* e na injeção dos corpos de prova, ocasionando porosidade e bolhas de ar, respectivamente.

As rotas de síntese de pigmento propostas neste trabalho não foram eficazes, sendo que todas apresentaram valores de Fe_2O_3 abaixo do mínimo especificado e grandes percentuais de resíduos. No que se diz respeito a rota de síntese escolhida para a produção do concentrado de cor, acredita-se que o tempo de aquecimento utilizada não foi o suficiente para uma boa cristalização do pigmento. Netto (2001) utiliza um período de 2 horas para o aquecimento do lodo com ácido sulfúrico, esse período não foi considerado neste estudo com a tentativa de obtenção de uma rota econômica.

Madeira (2010) em seus estudos conseguiu alcançar uma rota ótima, onde como resultados a mesma obtém valores de 74 a 80% de teor de Fe_2O_3 e uma coloração tendendo ao amarelo, além da remoção maior de impurezas, como o sulfato. Para essa rota o pico encontrado para a transição de goethita para hematita foi de 2820 °C.

Essa rota ótima que a autora encontrou da-se pelo método de crescimento utilizando sulfato ferroso em velocidade lenta, com dosagens constantes de reagentes oxidativos e alcalinos. Já a utilização de lodo tratado na mina de extração acarreta em componentes residuais de difícil remoção.

Diante do exposto verifica-se que a utilização da rota de Madeira (2010) eliminaria os problemas de teores de ferro prescritos na norma brasileira para comercialização, assim como, uma melhor tonalidade de amarelo pela alta resistência do pigmento em sofrer modificação para hematita. Esse último fato, também, proporcionaria a utilização de uma calcinação para remoção da umidade e obtenção de um percentual aceitável para aplicação em polímeros.

Quanto à resistência mecânica, o concentrado produzido utilizando pigmento à base de resíduos de carvão não é um interferente significativo em corpos injetados, se o mesmo possuir qualidade e baixa umidade. Para trabalhos futuros, além do estudo para rotas parecidas com as de Madeira (2010) para alcance de um bom

pigmento, se faz necessário a aplicação do *masterbatch* sintetizado em filmes flexíveis, já que os mesmos são mais problemáticos com suas propriedades mecânicas, por sua baixa espessura de trabalho.

Além desses fatores, deve-se levar em conta em novos trabalhos a melhor remoção de poluentes do pigmento para solucionar os problemas de má dispersão acarretados pelos mesmos na massa polimérica.

Sendo assim, conclui-se que a utilização de resíduos de mina para confecção de pigmentos para a indústria plástica dependerá de melhorias, principalmente quanto à umidade que é o principal interferente no segmento, acarretando problemas de ruptura pelas falhas com ar no material final, e porosidade no *masterbatch* produzido.

REFERÊNCIAS

CLARIANT. Os fundamentos das cores. Utilização de concentrados de cores & aditivos, 2006.

FARHAN, A. 2016. Como evitar erros na cor. **Plástico Moderno, 500:** 8-10.

GAIVIZZO, L. B.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. **Carvão e Meio Ambiente.** Porto Alegre: Editora da Universidade, 2000.

GUIMARÃES, L. R. 2007. **Utilização de Óxidos de Ferro Naturais e Sintéticos na Degradação de Compostos Orgânicos.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 87p.

HELMAN, H. **Os bastidores da cor.** São Paulo: Cromex, s/d.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment, 338:** 3-14.

MADEIRA, V. S. 2010. **Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para fabricação de produtos com elevado valor agregado.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 198p.

MADEIRA, V. S.; BAPTISTELLA, A. A.; ARAÚJO, A. A. 2014. Obtenção de Nanopartículas de Óxidos de Ferro (Goethita e Hematita) e Avaliação de suas

Propriedades Adsorvidas. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Florianópolis.

MAGALHÃES, F. 2008. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos.** Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Belo Horizonte, Belo Horizonte, 190p.

MARCELLO, R. R.; GALATO, S.; PETERSON, M.; RIELLA, H. G.; BERNARDIN, A. M. 2008. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management.** 88: 1280-1284.

MELLO, J. W. V.; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. 2014 Origem e controle do fenômeno drenagem ácida de mina. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 8:** 24-29.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. 1995. **Tecnologia dos plásticos.** São Paulo: Blücher.

NETTO, S. M. 2001. **Caracterização Cristaloquímica da incorporação de íons cobre (II) em Goethita (α -FEOOH) Sintética** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 103p.

PIZZOLO, J. P.; PETERSON, M. 2012. Estudo da precipitação seletiva de elementos químicos para o tratamento de drenagem ácida de Mina de Carvão. In: **3º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE.** Bento Gonçalves.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2000.

SANTOS, M.C.F. 2013. **Aplicação de Pigmento Preto de Carvão Vegetal em Polietileno de Baixa Densidade e Influência da Radiação Ionizante.** Dissertação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 68p.

SILVA, R. A. 2010. **Recuperação Hidrometalúrgica de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Seletiva.** Tese. (Doutorado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 129p.

SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M.V. **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

SPINELLI, A. 2002. **Síntese de Pigmento Cerâmico Contendo Óxido de Ferro e Sílica Amorfa.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 85p.

TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. **Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização.** Porto Alegre: FEPAM, 2002.

WILKINSON, R.; POPPE, E. A.; LEIDIG, k.; SCHIRMER, K. **Problemas de injeção: os 10 mais.** Du pont, s/d.

ABSTRACT

Obtaining color concentrate (masterbatch) from the incorporation of pigment of coal waste in LDPE. The extraction of coal generates a large amount of acidic water containing heavy metals due to the leaching of coal residues, mainly pyrite, generating a problem called acid mine drainage (DAM). The neutralization of DAM contaminated effluents leads to the precipitation of the metals, causing large amounts of sludge that need an adequate disposal. Therefore, the synthesis of pigment from the metals contained in the treated sludge and the subsequent manufacture of a masterbatch for the plastic industry were studied. The synthesized pigment did not reach the minimum value of Fe_2O_3 content required to be considered a commercial product by NBR 5,801. The produced masterbatch presented great porosity due to the moisture value of the pigment powder. The low quality of the concentrate has led to problems of air bubbles in the injected specimens. However, the mechanical properties of the plastics do not change significantly with the use of the concentrate. The amount of residual material in the pigment powder also affected the quality of the specimens, resulting in black spots and poor dispersion at some points.

Keywords: Coal Waste; DAM; Masterbatch; Plastic Industry.