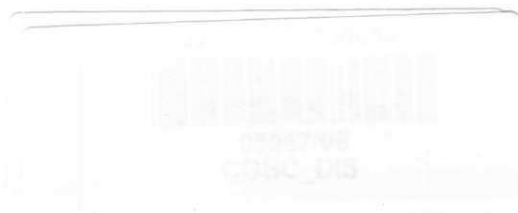


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RECICLAGEM DO RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ROCHAS ORNAMENTAIS  
CALCÁRIAS PARA USO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA**

Luiz Ronaldo Lisboa de Melo

Campina Grande  
Setembro/2008



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RECICLAGEM DO RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ROCHAS ORNAMENTAIS  
CALCÁRIAS PARA USO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA**

Luiz Ronaldo Lisboa de Melo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais  
como requisito parcial à obtenção do título de  
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-orientador: Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

CAMPINA GRANDE

Setembro/2008



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

M491r

2008 Melo, Luiz Ronaldo Lisboa de.

Reciclagem do resíduo da produção de rochas ornamentais calcárias para uso como carga em matriz polimérica / Luiz Ronaldo Lisboa de Melo . – Campina Grande, 2008.

59f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes.

1. Reciclagem. 2. Resíduo. 3. Pedra Cariri. 4. EVA. I. Título.

CDU – 622.35:574.68(043)

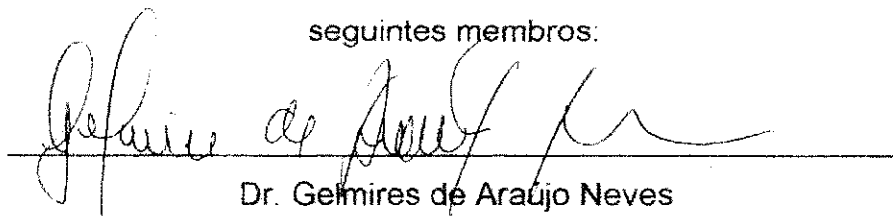
## **VITAE DO CANDIDATO**

- Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (1973)
- Especialização em Engenharia de Produção pela Universidade Federal do Ceará (1994)

**RECICLAGEM DO RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ROCHAS  
ORNAMENTAIS CALCÁRIAS PARA USO COMO CARGA EM MATRIZ  
POLIMÉRICA.**

**Luiz Ronaldo Lisboa de Melo**


Dissertação aprovada em 25/09/2008 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:



Dr. Gemires de Araújo Neves

Orientador

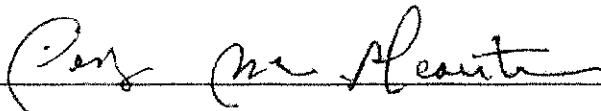
UAEMa – UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Co-Orientador

UAEMa – UFCG



Dr. Perboyre Barbosa Alcântara

Examinador Externo

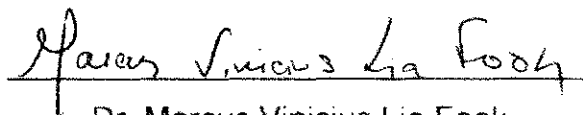
CEFET/CE



Dr<sup>a</sup>. Lisiane Navarro de Lima Santana

Examinador Interno

UAEMa/UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Examinador Interno

UAEMa/UFCG

## **AGRADECIMENTOS**

Ao CRIADOR, pelas Maravilhas que tenho - minha família e meus amigos.

# **RECICLAGEM DO RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE ROCHAS ORNAMENTAIS CALCÁRIAS PARA USO COMO CARGA EM MATRIZ POLIMÉRICA**

## **RESUMO**

A produção da pedra Cariri se constitui a mais importante atividade econômica na Região do Cariri, situada ao sul do estado do Ceará. No entanto sua extração e beneficiamento vem gerando enormes quantidades de resíduos. Estes resíduos são lançados diretamente no meio ambiente provocando uma série de impactos ambientais. Esta dissertação tem como objetivo avaliar a potencialidade do uso de resíduos da produção de rochas ornamentais do calcário laminado do Cariri cearense em múltiplas alternativas industriais, e para utilização como carga em compostos poliméricos. Os resíduos foram caracterizados através de: densidade aparente, massa específica, pH, análise granulométrica por difração a laser, análise química por fluorescência de raios X, difração de raios X e análises térmicas diferenciais e gravimétricas. Os resíduos foram incorporados como carga ao composto de EVA – no processamento de entresolas, em teor igual ao utilizado na empresa calçadista participante da pesquisa. Após a incorporação, foram confeccionados corpos-de-prova dos dois compostos A-1 (carbonato comercial) e A-2 (rejeito beneficiado), em seguida foram determinadas e comparadas as suas propriedades físico-mecânicas: tensão de ruptura, alongamento e dureza shore. Também foi determinado a abrasão, o teor de inorgânicos e de reticulação do composto de EVA. Os resultados mostraram que os resíduos são constituídos por calcita ou calcita e dolomita e apresentam distribuição granulométrica após moagem semelhante a dos carbonatos utilizados comercialmente como cargas das indústrias. Os resultados evidenciaram que os corpos dos compostos de EVA contendo resíduo e os contendo material comercial apresentam propriedades mecânicas semelhantes. A cor amarela e o fator de empacotamento dos resíduos são fatores limitantes e devem ser estudados para que se estabeleça o ajuste ideal do resíduo da pedra Cariri como matéria-prima de qualidade para a indústria de calçados.

Palavras-chaves: Reciclagem, resíduo, Pedra Cariri, EVA

# RECYCLING OF CALCAREOUS ORNAMENTAL STONE WASTES FOR USE AS FILLER IN A POLIMER

## ABSTRACT

The production of Pedra Cariri is one of the most important economic activity in the Cariri Region, southern of State of Ceará. However, the Pedra Cariri mining and processing generates large amounts of wastes. These wastes are indiscriminately discarded in the ecosystem causing damages to the environment. This dissertation aims to evaluate the potential of the mining and processing calcareous ornamental stone waste for use as filler in a polymer. The wastes were characterized by determination of particle size distribution using laser diffraction, chemical composition by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and differential and gravimetric thermal analysis. The wastes were incorporated in the EVA in an amount used by the factory pattern in this research. After incorporation, test samples were produced and their physical-mechanic properties determined: rupture tension, elongation and hardness. The EVA reticulation amount was also determined. Results showed that the waste are composed by calcite or calcite and dolomite and presented particle size distribution, after milling, similar to the distributions of commercial fillers used in EVA. Results indicated that the test samples containing waste and those produced with commercial material had similar mechanic properties, which point out the great potential of the use of Pedra Cariri waste as filler in EVA.

Palavras-chaves: Reciclagem, resíduo, Pedra Cariri, EVA..



## SUMARIO

|   | Pag  |
|---|------|
| AGRADECIMENTOS.....   | iii  |
| RESUMO.....   | iv   |
| ABSTRACT.....   | v    |
| SUMÁRIO.....  | vi   |
| ÍNDICE DE TABELAS.....  | vii  |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....  | viii |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....  | x    |
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 01   |
| 1.2 Objetivo Geral.....   | 04   |
| 1.3 Objetivo Específico.....  | 04   |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....   | 05   |
| 2.1 Localização.....  | 05   |
| 2.2 Bacia do Araripe.....   | 06   |
| 2.1.1 Formação Santana.....   | 08   |
| 2.3 Mineração.....  | 09   |
| 2.4 Resíduos e o Meio Ambiente.....                                   | 16   |
| 2.5 Usos industriais das rochas calcárias e suas especificidades..... | 20   |
| 2.5.1 Aplicação do calcário calcítico.....                            | 20   |
| 2.5.2 Aplicação do calcário dolomítico.....                           | 23   |
| 2.6 Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA.....                     | 24   |
| 3. MATERIAIS E METODOS.....   | 27   |
| 3.1 Materiais.....  | 27   |
| 3.2 Métodos.....  | 28   |
| 3.2.1 Ensaios de Caracterização.....                                  | 29   |
| 3.2.2 Ensaios Tecnológicos.....                                       | 31   |
| 4. RESULTADO E DISCUSSÕES.....  | 36   |
| 4.1 Estimativa do volume de resíduo gerado.....                       | 36   |
| 4.2 Ensaios de Caracterização.....                                    | 39   |
| 4.2 Ensaios Tecnológicos.....   | 46   |
| 5. CONCLUSÕES.....  | 52   |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....                              | 53   |
| 7. REFERÊNCIAS .....  | 54   |

## INDICE DE TABELAS

|   | Pag |
|---|-----|
| Tabela 2.1. Dados oficiais dos direitos minerários na região.....   | 11  |
| Tabela 2.2. Ensaios e normas de caracterização de rochas ornamentais.....   | 13  |
| Tabela 2.3. Especificações segundo a ASTM, para as rochas ornamentais.....  | 14  |
| Tabela 2.4. Ensaios de caracterização da pedra Cariri.....  | 14  |
| Tabela 2.5. As melhores opções em cargas minerais.....  | 21  |
| Tabela 2.6. Percentuais de consumo de plásticos no mundo.....   | 22  |
| Tabela 3.1 Identificações das empresas onde foram coletados os resíduos.....  | 27  |
| Tabela 3.2. As empresas que foram coletadas os carbonatos.....  | 28  |
| Tabela 4.1 Serrarias de calcário laminado nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri/CE.....   | 38  |
| Tabela 4.2 Massa Específica dos resíduo e calcário comercial  | 39  |
| Tabela 4.3 Densidades aparentes do resíduo e calcário comercial   | 39  |
| Tabela 4.4 Determinação do pH dos resíduos e calcário comercial   | 40  |
| Tabela 4.5 Resumo das distribuições granulométricas dos resíduos e amostras comerciais de calcário.....   | 43  |
| Tabela 4.6 Composição química dos resíduos estudados e amostras comerciais de calcário.....   | 43  |
| Tabela 4.7 Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova de compostos EVA contendo resíduo amarelo.....  | 47  |
| Tabela 4.8 Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova de compostos de EVA contendo calcário comercial.....  | 48  |
| Tabela 4.9 Dureza Shore dos os corpos-de-prova de compostos EVA contendo resíduo amarelo e calcário comercial.....                                  | 49  |
| Tabela 4.10 Porcentagem de reticulado mais carga mineral dos corpos-de-prova de compostos de EVA contendo resíduo amarelo e calcário comercial..... | 50  |

## INDICE DE FIGURAS

|  | Pag. |
|--|------|
| Figura 2.1 Região do Cariri - Sul do Ceará.....  | 05   |
| Figura 2.2 Mapa da Chapada do Araripe .....  | 06   |
| Figura 2.3 Mapa das bacias interiores Nordeste do Brasil .....   | 07   |
| Figura 2.4 Mapa geológico da Bacia do Araripe .....  | 08   |
| Figura 2.5 Visita a um “talhado” da pedra cariri .....   | 10   |
| Figura 2.6 Aplicação das pedras cinza e da amarela em pisos externo e interno .....                    | 15   |
| Figura 2.7 Tipo de extração da “pedra Cariri” – manual .....   | 15   |
| Figura 2.8 Tipos de extração da “pedra Cariri” – semi-mecanizada .....                                 | 16   |
| Figura 2.9. Pilha de resíduos proveniente de descartes de produção ..                                  | 19   |
| Figura 3.1. Alimentação e mistura das matérias-primas no misturador interno.....                       | 32   |
| Figura 3.2. A retirada do material do misturador para o laminador.....                                 | 32   |
| Figura 3.3. Laminação do material.....   | 32   |
| Figura 3.4 O controle de qualidade .....   | 33   |
| Figura 3.5 Vulcanização do material.....   | 33   |
| Figura 3.6 Máquina de ensaio de tração.....  | 34   |
| Figura 3.7 Dimensões do penetrador para o ensaios de dureza Shore .....                                | 35   |
| Figura 3.8 Abrasímetro .....   | 35   |
| Figura 3.9. Sistema utilizado para o ensaio do teor de reticulação .....                               | 36   |
| Figura 4.1. Curvas de distribuição granulométrica do resíduo a) amarelo .....                          | 41   |
| Figura 4.2. Curvas de distribuição granulométrica do resíduo b) cinza.....                             | 41   |
| Figura 4.3. Curvas de distribuição granulométrica de amostras comerciais de calcário.....              | 42   |
| Figura 4.4. Curvas de fração volumétrica acumulada dos resíduos e amostras comerciais de calcário..... | 42   |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.5. Difratoogramas de raios X dos resíduos estudados.....  | 45 |
| Figura 4.6. Difratoogramas de raios X de amostras comerciais de calcário..   | 45 |
| Figura 4.7. Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) do resíduo a) amarelo e b) cinza.....                                  | 46 |
| Figura 4.8. Curvas média Temperatura x Deformação de amostras de EVA contendo a) resíduo amarelo como carga, b) calcário comercial como carga..... | 47 |
| Figura 4.9. Áreas sob a curva tensão x deformação das amostras contendo a) resíduo, b) material comercial .....                                    | 48 |

## SÍMBOLOS E ABREVIações

|             |  |
|-------------|--|
| ABNT        | Associação Brasileira de Normas Técnicas                             |
| ABIROCHAS   | Associação Brasileira das indústrias de Rochas Ornamentais           |
| ABS         | Acrilonitrila butadieno estireno                                     |
| ASTM        | American Society for Testing and Materials (Norma Técnica Americana) |
| CETEM       | Centro de Tecnologia Mineral   |
| CODECE      | Companhia de Desenvolvimento do Estado do Ceará                      |
| CONAMA      | Conselho Nacional de Meio Ambiente                                   |
| CPRM        | Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais                           |
| DEMA - UFCG | Departamento de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande  |
| DIN         | Deutsches Institut für Normung (Norma Técnica Alemã)                 |
| DNPM        | Departamento Nacional de Produção Mineral                            |
| EVA         | Ethylene Vinyl Acetate – Copolímero de etileno e acetato de vinila.  |
| EVA28       | EVA com 28% de VAc   |
| FVME        | Fração volumétrica máxima de empacotamento                           |
| IPECE       | Instituto de Pesquisa Estatística do Estado do Ceará                 |
| NUTEC       | Núcleo de Tecnologia do Estado do Ceará                              |
| PEAD        | Polietileno de alta densidade.                                       |
| PEBD        | Polietileno de baixa densidade.                                      |
| PET         | Poli(tereftalato de etileno)   |
| PP          | Polipropileno  |
| PS          | Poliestireno   |
| PVC         | Poli (cloreto de Vinila).  |
| SEBRAE      | Serviço Brasileiro de Apoio a Micro e Pequena Empresa                |
| SEMACE      | Serviço Estadual do Meio Ambiente do Ceará                           |
| SIMAGRAN    | Sindicato das Indústrias de Mármore e Granitos                       |

VAc

Acetato de Vinila.

UFPe

Universidade Federal de Pernambuco

## INTRODUÇÃO

As indústrias da extração e beneficiamento do calcário laminado (conhecidas comercialmente como Pedra Cariri), localizadas nos Municípios de Santana do Cariri e Nova Olinda, CE, compõem-se de 271 frentes de lavra, que geram 1.500 postos de trabalho e uma produção mensal superior a 100.000 m<sup>2</sup> de ladrilhos. Tornando-se a partir de 1965, a principal atividade econômica da região, sem, no entanto, observar-se até então, nenhuma ação que altere ou reduza a agressão ao meio ambiente.

Estima-se que as perdas na lavra variam de 60 a 90% do total extraído, conforme a operação seja com o uso de máquina com disco diamantado ou manual, respectivamente. Considerando-se toda a cadeia produtiva, etapas de lavra e beneficiamento, estima-se uma perda acima de 70% do total extraído das jazidas (Vidal & Padilha, 2003).

Situação que tem origem há mais de 40 anos de mineração que implicam no volume de resíduos de aproximadamente 2,5 milhões de toneladas (Vidal & Padilha, 2008) acumulados só na região de Nova Olinda e Santana do Cariri, CE. Um fator agravante é o número de frentes de lavra não legalizadas, estima-se que esta atividade tem 12% de áreas autorizadas pelo DNPM para a exploração do calcário laminado da região. Assim, sem o controle normativo e fiscalizador da atividade mineral, associada às tecnologias rudimentares de extração e de processamento, resultam um panorama caótico, que necessita de fortes mudanças estruturais visto ser a “pedra Cariri”, atualmente, a principal atividade econômica da região.

Há um grande desperdício na produção das “pedras Cariri”, atualmente são descartadas aproximadamente 5,7 mil toneladas mensais, montante que viabilizaria uma unidade de beneficiamento – moagem e classificação do rejeito para fins industriais.

Esses resíduos são, em geral, lançados indiscriminadamente em campo aberto, dificultando o avanço das frentes de lavra, que devido ao acúmulo deste bota-fora, impede a progressão da lavra, causando o seu abandono e aumentando conseqüentemente o impacto ambiental. Os efluentes líquidos com o pó da serragem do corte das pedras provocam o assoreamento dos leitos dos riachos existentes no seu entorno, agredindo a cobertura do solo e a vegetação nativa.

As instalações de beneficiamento apresentam uma tendência de se fixarem junto à extração, observa-se que entre as 76 empresas visitadas 45 operam simultaneamente a lavra e o beneficiamento, e as demais confirmaram a intenção de fazê-lo em breve. Esta constatação implica para o produtor uma redução considerável de custos com transporte, contudo aumenta substancialmente a agressão ao meio ambiente em toda a área circunvizinha. . Essas quantidades de resíduos acumuladas da exploração são tão elevadas que comprometem o acesso e o avanço as frentes de trabalho, dificultando o processo de lavra e propiciando o abandono de inúmeras áreas.

No Brasil, diversas pesquisas sobre reciclagem, reutilização e beneficiamento dos resíduos têm sido desenvolvidas principalmente com os de mineração para diversos usos industriais destacando dentre eles os estudos com: resíduos para uso como matéria-prima cerâmica para produção de blocos, revestimentos e louça sanitária; resíduos como materiais de construções para produção de argamassas de alvenarias.

Nesse sentido, há fortes indicativos econômicos que os resíduos gerados pelas indústrias de rochas calcárias da região do Cariri possuem diversas alternativas industriais, evidenciando-se um maior potencial regional para utilização como cargas inorgânicas na fabricação de produtos poliméricos para a indústria calçadista.

Com base nos aspectos acima citados, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se ao fato das indústrias de extração e beneficiamento apresentarem índices positivos de crescimento a cada ano, portanto, elevando ainda mais a geração de resíduos na operação e suas implicações ao meio ambiente, apesar da grande importância econômica e social, com a geração de emprego e renda da carente região do Cariri Cearense.

Assim, aproveitar esses resíduos através do beneficiamento, diminuir o seu impacto ambiental negativo é um ponto crucial para crescimento econômico e sustentável da região, já que esta alternativa propiciaria uma nova fonte de renda para os pequenos produtores bem como, estimularia o desenvolvimento da conscientização da preservação ambiental a fim de se manter e melhorar a qualidade de vida na região.

O beneficiamento de resíduos como matérias-primas inorgânicas para uso industrial os carbonatos apresentam opções múltiplas de matéria-prima para o uso em



indústrias de ração, tintas, cerâmica, cimento, farmacêutica e veterinária, perfumaria, sabão e velas e com destaque, as de polímeros. (Minepar S.A., 2006)

Avaliando os aspectos mercadológicos do calcário, com ênfase ao custo de transporte, este trabalho elegeu a aplicação em materiais poliméricos da indústria calçadista da região do Cariri, um grande pólo de sandálias do Brasil. Portanto, um consumo efetivo potencial de grandes quantidades de resíduos do calcário na região.

A indústria calçadista do Cariri Cearense, segundo o SEBRAE-Ce, é o maior pólo de sandálias do Brasil, concentra 162 grandes, pequenas e micro empresas e outras 150 informais, gerando 8,8 mil empregos formais e comercializaram em 2005, US\$ 6.244.942,00 no mercado internacional.

Essa indústria baseia grande parte de sua produção em produtos de EVA, um co-polímero que permite a incorporação de elevada quantidade de cargas inorgânicas. Assim, a possibilidade de incorporar os resíduos da produção de rochas calcárias da região em indústrias da própria região favoreceria em muito toda a mecânica do processo de reciclagem bem como permitiria a redução de custos das empresas calçadistas, agregando sobremaneira o valor aos resíduos, oferecendo mais emprego e renda.

Uma estimativa, realizada por empresários do setor, indica uma demanda mensal de aproximadamente 3 mil toneladas de calcário para carga em EVA e PVC. Um número expressivo que daria sustentabilidade a unidade de beneficiamento do rejeito produzido pela "pedra Cariri"

## 1.1. OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo avaliar a potencialidade do uso de resíduos da produção de rochas ornamentais de calcário laminado do cariri cearense para utilização como carga em compostos poliméricos na indústria calçadista1q.

## 1.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

De modo a facilitar a execução, sistematizar a pesquisa e viabilizar esse trabalho foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- levantar, classificar e definir as amostras representativas das frentes de lavra dos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri;
- caracterizar física, química e mineralogicamente os resíduos, comparando suas características com de matérias-primas convencionais;
- incorporar os resíduos ao composto de (EVA) nas indústrias de sandálias, substituindo o carbonato comercial, e comparar os efeitos nas propriedades tecnológicas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa seção serão abordadas, de forma breve, as características a cerca da Bacia do Araripe, a localização, a região mineral de onde se extrai a “pedra Cariri” e aspectos da mineração dessas pedras, de modo a contextualizar a problemática da geração de resíduos nos municípios de Ceará - Santana do Cariri e Nova Olinda, por apresentarem o maior potencial de exploração em Região do Cariri. Abordar-se-á também, aspectos da interação resíduos - meio ambiente e da avaliação do uso industrial em ração, tintas, cimento, polímeros e a incorporação do resíduo das Pedras Cariri em compostos de EVA.

### 2.1 A LOCALIZAÇÃO

A área do projeto está localizada na região sul do Estado do Ceará (figura 2.1) nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri.

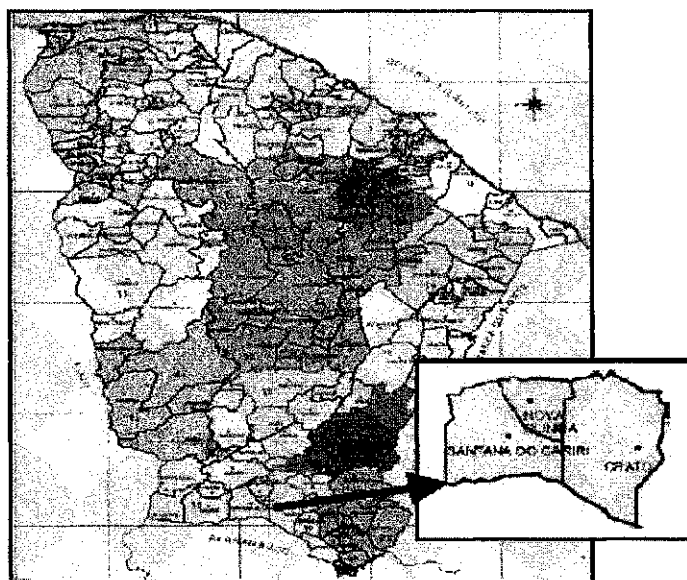


Figura 2.1. Região do Cariri - Sul do Ceará

A distancia em linha reta a Fortaleza, capital do Estado, é de 400 km, o acesso por rodovia num percurso de 544 Km pode ser realizado pela BR-116 (Fortaleza – Milagres = 425 Km), em seguida CE-293 (Milagres – Crato = 81 Km) e finalmente a CE-292 (Crato - Nova Olinda = 38Km).

A população dos Municípios de Nova Olinda é de 12.611 habitantes e Santana do Cariri 17.914 habitantes. O município de Nova Olinda apresenta uma área de 284,40 km<sup>2</sup>, com altitude de 445m e Santana do Cariri, uma área de 768,77 km<sup>2</sup> e altitude de 475m. O clima da região é tropical quente sub-úmido e semi árido brando, e as temperaturas variam entre 24°C e 26°C, o período de chuvas ocorre entre janeiro e maio, sendo a pluviosidade em Nova Olinda de 682,7mm e Santana do Cariri de 972,8mm. (IPECE, 2006),

## 2.2 BACIA DO ARARIPE

A chapada do Araripe é representados no mapa abaixo (figura 2.2) com os sedimentos da bacia do Araripe e os depósitos cenozóicos que se inclui num conjunto de bacias referidas como bacias interiores do Nordeste. É uma seqüência complexa, localizada no extremo sul do Estado do Ceará, compreendendo ainda porções dos Estados de Pernambuco e Piauí, possuindo uma área total de cerca 9.000 km<sup>2</sup>, limitada pelas coordenadas geográficas: 38° 30' a 40° 55' de longitude oeste(W) e 07° 07'a 07° 49' de latitude sul(S), sendo encravada no embasamento da Província Borborema e associadas à grandes lineamentos pré-cambrianos (PONTE & PONTE FILHO, 1996a).

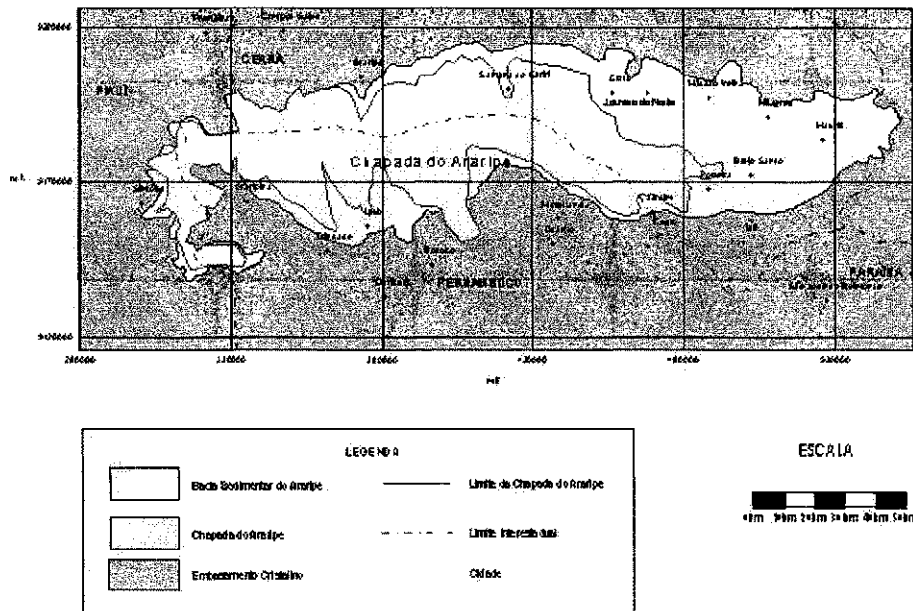


Figura 2.2. Mapa da Chapada do Araripe

A origem da Bacia do Araripe está diretamente ligada ao evento da abertura do Oceano Atlântico Sul, que envolveu toda a porção leste da Plataforma Sul-Americana, chamado Revolução Wealdeniana, responsável pela fragmentação do paleo-continente Gondwana e pela formação dos riftes mesozóicos do Nordeste (PONTE & PONTE FILHO, 1996b). A intensa atividade da Plataforma Sul-Americana criou grandes depressões tafrogênicas possibilitando a formação de centros de deposição, observados na figura 2.3, de seqüências meso-cenozóicas que constituem hoje a seqüência sedimentar do Araripe. (BRITO, 1990).

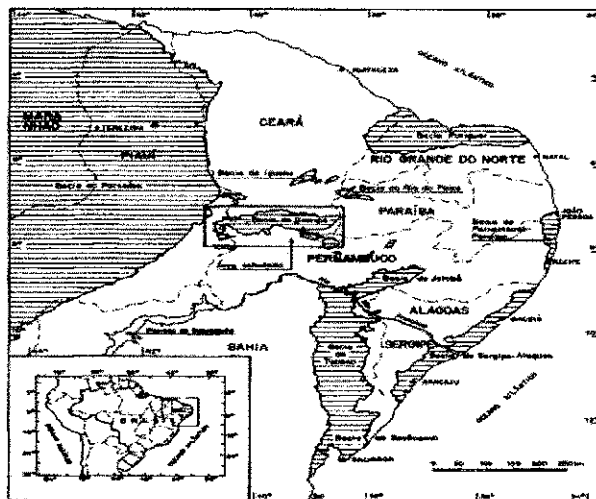


Figura 2.3 Mapa das bacias interiores Nordeste do Brasil

A seqüência Juro-Neocomiana foi a resposta sedimentar à subsidência mecânica, no interior da Região Nordeste do Brasil, induzida pela transmissão no interior da placa dos esforços decorrentes dos processos de rifteamento do Gondwana. (ASSINE, 1992a),

O interesse pela Bacia Sedimentar do Araripe surgiu na década de 60, com valiosas contribuições da UFPe, DNPM, CPRM, Petrobrás e outras empresas empenhadas na pesquisa de petróleo, em regime de contrato de risco com a Petrobrás.

A carta estratigráfica apresentada na figura 2.4 define a proposta atual e aceita entre os estudiosos da região. A seqüência Juro-Neocomiana composta pelas formações Brejo Santo, Missão Velha e Abaiara, foi a resposta sedimentar à subsidência mecânica decorrente dos processos de rifteamento do Gondwana. Seus sedimentos apresentam-se especialmente em horstes e grábens, dispostos em duas sub-bacias: Cariri e Serrolândia. A seqüência aptiano-albiana, constituída pelas

Formações Barbalha e Santana, compreende um ciclo transgressivo-regressivo com ingressão marinha de curta duração, à qual se associa exuberante nível de concreções carbonáticas fossilíferas e extensas jazidas de gipsita (ASSINE, 1992b).

A Bacia do Araripe é constituída por algumas formações geológicas com características particulares. Dentre essas, tem-se a Formação Santana, que estratigraficamente é a mais complexa, no entanto, também é a de maior interesse comercial, pelas extensas jazidas de gipsita e onde há a ocorrência da “pedra Cariri”.

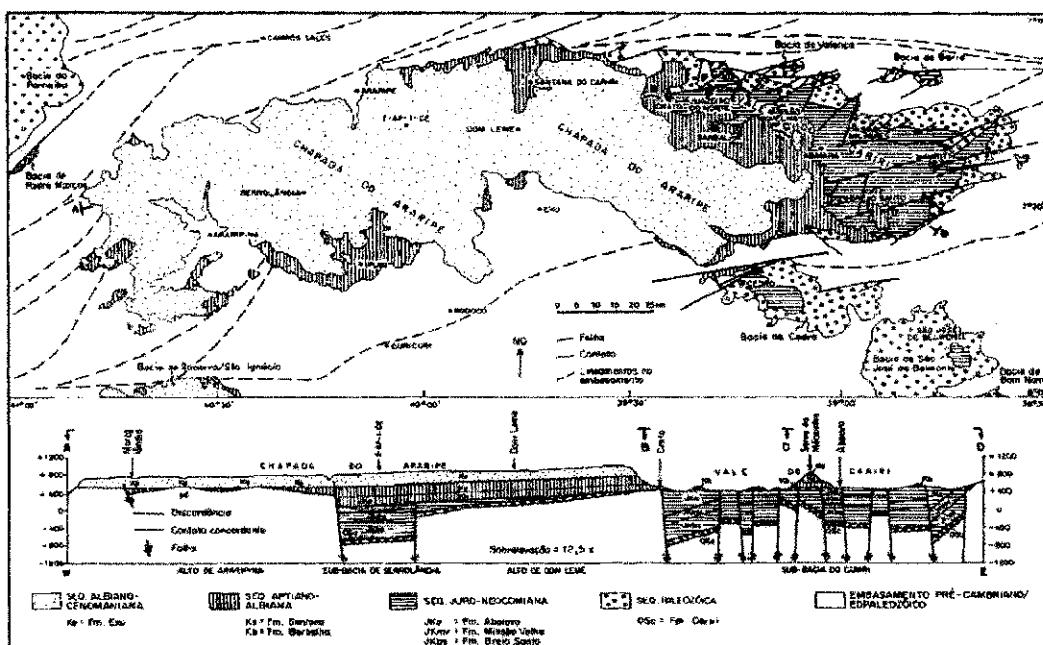


Figura 2.4 Mapa geológico da Bacia do Araripe.

As rochas sedimentares são as mais importantes como aquífero, caracterizam-se por possuírem uma porosidade primária e uma elevada permeabilidade, com excelentes condições de armazenamento e fornecimento d'água. Na região do Cariri, o Grupo Missão Velha é considerado a unidade hidrogeológica mais importante e mais perfurada para abastecimento dos centros urbanos, detendo vazões que podem alcançar até 300 m<sup>3</sup>/h. As formações Santana e Exu apresentam-se como alternativas para captação de água subterrânea. (DNPM - 10º Distrito, 2004a)

### 2.2.1 Formação Santana

As ocorrências da Formação Santana são consideradas como excepcionais, pela alta qualidade de preservação do conteúdo de suas biotas. A Formação Santana

constitui um dos principais sítios paleontológicos brasileiros (LIMA, 1990; CAVALCANTI & VIANA, 1991) que preservou em seus sedimentos inúmeros grupos fósseis em excelente estado de conservação, demonstrando a diversidade da natureza da fauna de vertebrados e uma aparente, empobrecida fauna de invertebrados. (MARTIL, 1990)

A Formação Santana compõe-se de três membros, denominados membro Crato (seção inferior), constituído de calcários e siltitos laminados; membro Ipubi (seção intermediário), constituído de gipsita, calcários e margas com concreções calcárias fossilíferas e membro Romualdo (seção superior), abrangendo argilas, siltitos com conchostráceos e gastrópodes (BEURLEN, 1971).

O Membro Crato constitui um pacote que apresenta uma espessura média da ordem de 50 metros e compreende da base para o topo, folhelhos cinzas, castanhos, calcíferos, laminados e calcários micríticos cinza claro a creme, argilosos e finamente laminados. (PONTE & APPI, 1990).

Na região de Santana do Cariri, CE, evidencia-se uma sucessão de até quatro bancos calcários, com espessuras compostas inferiores a 40 metros. A estratificação regular, muito fina e paralela indica um ambiente calmo de sedimentação. A associação fossilífera de insetos e peixes relativamente pequenos indicam um depósito em um corpo de água doce. A região de Nova Olinda representa, provavelmente, as bordas de uma grande lagoa. (BERTHOU, 1990)

Na região compreendida entre Nova Olinda e Santana do Cariri, ocorrem calcilutitos de cor creme, finamente laminados e muito fossilíferos. O calcário laminado ocorre aflorando em pontos formando pequenas escarpas ao longo das margens do riacho Brejo Grande (entre Baixio e Cajazeiras), riacho Pedra Branca, riacho do Jacu e riacho Seco (Tatajuba). O capeamento varia de 0,5 a 2,5 m, constituído de fragmentos de calcário creme a amarelado, cinza claro a escuro, misturados com folhelhos cinza e marrom, alterados e matéria orgânica com areias e argilas. (DNPM - 10º Distrito, 2004b)

### 2.3 MINERAÇÃO

O mercado mundial de rochas ornamentais vem crescendo ano após ano, sendo observado que a produção mundial de rochas ornamentais e de revestimento evoluiu de 1,5 milhões de t/ano, na década de 20, para um patamar atual de 65 milhões de

t/ano. Estima-se que o comércio de rochas ornamentais gera uma movimentação de US\$ 18 bilhões/ano nos mercados internos dos países produtores, de US\$ 12 bilhões/ano com a comercialização de materiais brutos e beneficiados no mercado internacional e de US\$ 10 bilhões/ano para negócios com máquinas, equipamentos, insumos, materiais de consumo e prestação de serviços. O que evidencia a grande importância desse setor produtivo na geração de emprego, renda e desenvolvimento social (ABIROCHAS, 2008).

A Pedra do Cariri tem uma apreciável clientela e um forte mercado consumidor no Norte, Nordeste e Sul, justificado por suas características técnicas e estéticas: resistência mecânica, antiderrante, friabilidade, polimento natural e cor clara amarelada ou azul.

As reservas do calcário laminado nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri são da ordem 114,5 milhões de metros cúbicos, o que equivale a 275 milhões de toneladas. As reservas de calcários laminados catalogadas no Estado do Ceará são de 101.058.710 toneladas de reservas medidas, 5.506.524 toneladas de reservas indicadas e 7.999.152 toneladas de reservas indicadas. (DNPM – ANUAL MINERARIO 2006).

A Figura 2.5 apresenta uma frente de exploração e mineração de placas dos calcários laminados, sistema operacional que se repete na quase totalidade das áreas visitadas. A Figura 2.5 mostra o “talhado” com duas bancadas de corte e na foto seguinte, as pedras brutas retiradas e armazenadas estão prontas para serem, em seguida, esquadrejadas.



Figura 2.5 Visita a um “talhado” da “pedra Cariri” e a da pedra bruta obtida



A situação real, com quase 90% de ilegalidade na extração da “pedra Cariri” ficou definida através do relatório detalhado onde constam os dados de um levantamento físico consistente abrangendo todas as frentes de lavra, definidas pelas respectivas: localização (coordenadas geográficas), tipo de atividade, pessoal, máquinas e equipamentos envolvidos no processo, e o responsável (DNPM - 10º Distrito, 2004c).

Constatou-se neste relatório, a existência de 271 pontos de extração do calcário laminado, variando de pequenos a grandes talhados – denominação das frentes de extração da Pedra Cariri. Sendo que 54,24% estavam em atividade, 44,28% estavam paralisados e 1,47% estavam desativados ou em limpeza (recuperação do acesso). Na Tabela 2.1 são apresentados os dados dos direitos minerários, inclusive de outros substâncias, nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri

Tabela 2.1. Dados oficiais dos direitos minerários na região.

| DNPM       | Local      | Município   | Área   | Situação          | Substância |
|------------|------------|-------------|--------|-------------------|------------|
|            | PEDRA      |             |        |                   |            |
| 800.086/02 | BRANCA     | NOVA OLINDA | 1.000  | ALVARÁ PESQUISA   | CALCÁRIO   |
|            | PEDRA DA   |             |        |                   |            |
| 800.088/02 | TORRE      | NOVA OLINDA | 1.000  | ALVARÁ PESQUISA   | CALCÁRIO   |
|            | RIACHO     |             |        |                   |            |
| 800.089/02 | VERMELHO   | NOVA OLINDA | 1.000  | ALVARÁ PESQUISA   | CALCÁRIO   |
| 800.169/02 | ARAJARA    | NOVA OLINDA | 120    | ALVARÁ PESQUISA   | ARGILA     |
|            | SÍTIO      |             |        | REGISTRO DE       |            |
| 800.004/03 | JUREMA     | NOVA OLINDA | 27,02  | LICENÇA           | ARGILA     |
|            | SÍTIO      |             |        |                   |            |
| 800.168/03 | GROSSOS    | NOVA OLINDA | 4,8    | REQ. REG. LICENÇA | ARGILA     |
|            | MORRO      |             |        |                   |            |
| 800.203/03 | CINCO DIAS | NOVA OLINDA | 100    | ALVARÁ PESQUISA   | QUARTZITO  |
|            | SÍTIO      |             |        | CONCESSÃO DE      |            |
| 801.196/76 | JUREMA     | NOVA OLINDA | 25,14  | LAVRA             | ARGILA     |
|            | VILA       |             |        |                   |            |
| 800.024/98 | TRIUNFO    | NOVA OLINDA | 850,85 | REQ. DE LAVRA     | CALCÁRIO   |
|            | BAIXIO DO  |             |        |                   |            |
| 800.025/98 | CORDEIRO   | NOVA OLINDA | 80     | REQ. DE LAVRA     | CALCÁRIO   |
|            | SÍTIO      |             |        |                   |            |
| 800.026/98 | ANGICO     | NOVA OLINDA | 817,47 | REQ. DE LAVRA     | CALCÁRIO   |
| 800.104/99 | BARRO ALTO | NOVA OLINDA | 4,5    | REGISTRO DE       | ARGILA     |

| LICENÇA    |                         |              |        |                               |          |
|------------|-------------------------|--------------|--------|-------------------------------|----------|
| 800.272/00 | ARAPONGA<br>RCH. PEDRA  | S. DO CARIRI | 50     | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |
| 800.023/01 | BRANCA                  | S. DO CARIRI | 96     | ALVARÁ PESQUISA               | GIPSITA  |
| 800.047/01 | CAJAZEIRAS<br>RIACHO DO | S. DO CARIRI | 21,57  | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |
| 800.087/02 | BUXEXE                  | S. DO CARIRI | 999,68 | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |
| 800.090/02 | INHAUMA                 | S. DO CARIRI | 999,69 | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |
| 800.091/02 | CANCÃO                  | S. DO CARIRI | 999,42 | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |
| 800.165/03 | TATAJUBA<br>SÍTIO       | S. DO CARIRI | 72     | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |
| 000.482/45 | CONCEIÇÃO<br>PEDRA      | S. DO CARIRI | 175    | CONCESSÃO DE<br>LAVRA         | GIPSITA  |
| 000.481/45 | BRANCA<br>PONTA DA      | S. DO CARIRI | 228    | CONCESSÃO DE<br>LAVRA         | GIPSITA  |
| 000.480/45 | SERRA<br>SÍTIO SÃO      | S. DO CARIRI | 118    | CONCESSÃO DE<br>LAVRA         | GIPSITA  |
| 006.560/54 | GONÇALO<br>SÍTIO        | S. DO CARIRI | 58,03  | CONCESSÃO DE<br>LAVRA         | GIPSITA  |
| 800.230/82 | TATAJUBA<br>PEDRA       | S. DO CARIRI | 575    | REQ. DE LAVRA<br>CONCESSÃO DE | CALCÁRIO |
| 800.639/86 | BRANCA<br>MORRO         | S. DO CARIRI | 318,66 | LAVRA<br>REQ. DE              | CALCÁRIO |
| 800.110/93 | MASSAPÊ                 | S. DO CARIRI | 294,3  | LAVRA/DISP.<br>REQ. DE        | CALCÁRIO |
| 800.111/93 | ARAPONGA<br>SÍTIO       | S. DO CARIRI | 506,8  | LAVRA/DISP.<br>REQ. DE        | CALCÁRIO |
| 800.112/93 | CAJAZEIRAS              | S. DO CARIRI | 240,6  | LAVRA/DISP.<br>REQ. DE        | CALCÁRIO |
| 800.113/93 | INHAUMA                 | S. DO CARIRI | 12,02  | LAVRA/DISP.                   | CALCÁRIO |
| DNPM       | LOCAL<br>PEDRA          | MUNICÍPIO    | ÁREA   | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |
| 800.086/02 | BRANCA                  | NOVA OLINDA  | 1.000  | ALVARÁ PESQUISA               | CALCÁRIO |

O método de lavra utilizado é a céu aberto e de forma seletiva na região de Nova Olinda/CE e Santana do Cariri/CE. Na maioria dos talhados (frentes de lavra) a exploração é feita de forma manual. Os equipamentos utilizados são talhadeiras, alavancas, pichotes, marretas e esquadros feitos de arame.

As frentes de lavra apresentam área em torno de 20 m<sup>2</sup>. Após a retirada do material argiloso depositado sobre o minério, a Pedra Cariri é extraída em bancadas horizontais de diferentes dimensões, usando na frente de lavra ferramentas manuais ou semi-mecanizada, atualmente com mais de 75 (setenta e cinco) máquinas de corte, com discos diamantados com diâmetros de 350 mm até 600 mm (obtem-se cortes de 110 à 200 mm), o ladrilho obtido é irregular, e em etapa seguinte é esquadrejado em máquinas de mesas com 01 ou dois discos diamantados. Após a limpeza, com a retirada de “capas”, o produto está pronto para a comercialização. Com dimensões variáveis, medindo 50 x 50 cm, 40 x 40 cm, 30 x 30 cm e 40 x 3 cm e com diferentes espessuras, (variando de 1 a 3 cm) é popularmente chamado de “lajes de Santana” ou “pedra Cariri”, e se destina ao uso de revestimento externo de pisos e painéis de fachadas na construção civil. Atualmente, observa-se a implantação de unidades industriais de calibração e polimento, que agrega valor, tornando viável a utilização da pedra em áreas mais nobres, assemelhando-se em qualidade as rochas ornamentais.

A Rocha ornamental para revestimento é definida pela ABNT, como rocha natural que, submetida a processos diversos e graus variados de desdobramento e beneficiamento, é utilizada no acabamento de superfícies, especialmente pisos e fachadas, em obras de construção civil. As Normas e especificações (FRAZÃO et al, 1996) seguem os ensaios rotineiros de caracterização conforme tabelas 2.2 e 2.3

Tabela 2.2 Ensaios e normas de caracterização de rochas ornamentais

| Ensaio                            | Norma ABNT | Norma Internacional                            |
|-----------------------------------|------------|--|
| Análise petrográfica              | NBR 12.768 | BS EN 12407                                    |
| Índices físicos                   | NBR 12.766 | ASTM C97<br>BS EN 1936<br>ASTM C121 (ardósias) |
| Compressão uniaxial               | NBR 12.767 | ASTM C170<br>BS EN 1926                        |
| Congelamento e degelo             | NBR 12.769 | BS EN 12371                                    |
| Tração na flexão                  | NBR 12.763 | ASTM C 99<br>BS EN 12372                       |
| Dilatação térmica linear          | NBR 12.765 | -  |
| Desgaste abrasivo                 | NBR 12.042 | ASTM C241<br>ASTM C 1352                       |
| Flexão                            | -          | ASTM C 880<br>ASTM C120 (ardósias)             |
| Impacto de corpo duro             | NBR 12.764 | -  |
| Velocidade de propagação de ondas | -          | ASTM D 2845                                    |

Tabela 2.3 - Especificações, segundo ASTM, para rochas ornamentais

| Tipo de Rocha                            |   | Densid<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Absorç<br>d'água<br>(%) | Comp.<br>Uniaxial<br>(MPa) | Flexão<br>(3)<br>Pontos<br>(MPa) | Flexão<br>(4) Pontos<br>(MPa) |
|--|---|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Granitos (ASTM C 615)                    |   | ≥2.560                         | ≤0,4                    | ≥131                       | ≥10,34                           | ≥8,27                         |
| Mármore –<br>Exterior<br>(ASTM C<br>503) | Calcita Mármore                                     | >2.595                         | ≤0,20                   | ≥52                        | ≥7                               | ≥7                            |
|  | Dolomita Mármore                                    | >2.800                         |                         |                            |                                  |                               |
|  | Serpentina Mármore<br>/ Serpentinitos               | >2.690                         |                         |                            |                                  |                               |
|  | Travertino  | >2.305                         |                         |                            |                                  |                               |
| Calcários<br>(ASTM C<br>568)             | I – Baixa Densidade                                 | ≥1.760                         | ≤12                     | ≥12                        | ≥2,9                             | n.e.                          |
|  | II – Média Densidade                                | ≥2.160                         | ≤7,5                    | ≥28                        | ≥3,4                             |                               |
|  | III – Alta Densidade                                | ≥2.560                         | ≤3                      | ≥55                        | ≥5,9                             |                               |
| Rochas<br>Quartzosas<br>(ASTM C<br>616)  | I – Arenito<br>(≥60% sílica livre)                  | ≥2.003                         | ≤8                      | ≥27,6                      | ≥2,4                             | n.e.                          |
|  | II – Arenito<br>Quartzítico<br>(≥90% sílica livre), | ≥2.400                         | ≤3                      | ≥68,9                      | ≥6,9                             |                               |
|  | III – Quartzito<br>(≥95% sílica livre)              | ≥2.560                         | ≤1                      | ≥137,9                     | ≥13,9                            |                               |
| Ardósias<br>(ASTM C<br>629)              | I – Exterior  | n.e.                           | ≤0,25                   | n.e.                       | ≥49,6* /<br>≥62,1**              | n.e.                          |
|  | II – Interior                                       |                                | ≤0,45                   |                            | ≥37,9* /<br>≥49,6**              |                               |

\* = Paralelo à foliação

\*\* = Perpendicular à foliação

O governo do estado do Ceará tem promovido na região varias ações para o desenvolvimento da "pedra Cariri" dentre estas, destaca-se os ensaios realizados de caracterização, através da CODECE, que coletou as amostras de cor amarela na região, e os alguns ensaios de caracterização foram realizados nos laboratórios do NUTEC, que apresentaram conforme a tabela 2.4 os resultados.

Tabela 2.4 – Ensaio de caracterização da pedra Cariri – amarela

| Ensaio de Caracterização           | Unidade              | Resultados  |
|------------------------------------|----------------------|---|
| Análise Petrográfica               |                      | Calcário sedimentar – calcítico/Micrito – fossilífero ou Calcita calcário sedimentar fossilífero laminado |
| Massa específica aparente saturada | (kg/m <sup>3</sup> ) | 2,418   |
| Massa específica aparente seca     | (kg/m <sup>3</sup> ) | 2,412   |
| Absorção de Água                   | (%)                  | 0,25  |
| Impacto de corpo duro              | (cm)                 | Fissuras = 58,8<br>Ruptura = 63,8   |

|  |       |                              |
|--|-------|------------------------------|
| <i>Desgaste por Abrasão</i>              | (mm)  | 500 m = 4,0<br>1000 m = 8,33 |
| <i>Resistência à flexão</i>              | (MPa) | 16,4                         |
| <i>Resistência à compressão uniaxial</i> | (MPa) | 20,9                         |

Observa-se que a “pedra Cariri” apresentou nos ensaios físicos e mecânicos características próprias que a qualificam para o revestimento interno e externo, com ênfase aos resultados obtidos de densidade, absorção e flexão, cujos valores aproximam-se do mármore travertino. A Figura 2.6 apresenta a pedra acabada e aplicada em pisos externos no estacionamento comercial e interno em área habitacional de luxo.



Figura 2.6 Aplicação das pedras cinza e da amarela em pisos externo e interno

A indústria da extração e beneficiamento do calcário laminado (pedra Cariri) nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri, CE gera mais de 1.500 postos de trabalho e uma produção mensal superior a 100.000m<sup>2</sup> de ladrilhos. Tornando-se a partir de 1965, a principal atividade econômica da região. A figura 2.6 apresenta as duas formas de lavra a manual, e a “semi-mecanizada”.



Figura 2.7 Tipo de extração da “pedra Cariri” – manual



Figura 2.8 Tipos de extração da “pedra Cariri” – semi-mecanizada

Atualmente encontra-se em execução o Projeto Arranjo Produtivo Local do Calcário Laminado da Região do Cariri, com a participação da CODECE, DNPM, CETEM, SEBRAE, SIMAGRAN, ABIROCHAS, SEMACE. Os trabalhos estão sob a coordenação da CODECE/CETEM e encontra-se em fase de elaboração. Os principais enfoques a serem tratados são: legalização das áreas junto ao DNPM (etapa em fase de conclusão); modernização dos processos de extração e beneficiamento da Pedra Cariri (processo já iniciado); adequação à legislação ambiental (em execução); utilização do rejeito gerado tanto na extração como no beneficiamento (estudo iniciado); solucionar os problemas surgidos pela presença de grande quantidade de fósseis encontrados na extração do calcário laminado; recuperação de frentes de lavra abandonadas; aproveitamento do material mais duro (matracão); incrementar o aumento do aproveitamento da Pedra Cariri no artesanato e outras atividades; e o credenciamento ambiental da Pedra Cariri no mercado internacional, que cada vez mais exigirá o “selo verde” para a qualificação dos produtos comercializados.

#### 2.4 RESÍDUOS E MEIO AMBIENTE

A classificação dos resíduos sólidos é realizada segundo a NBR 10.004:2004 que define aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. A caracterização e classificação dos resíduos sólidos se definem através da referida Norma, que relaciona na forma de listas os tóxicos e perigosos e as substâncias que podem conferir periculosidade ao resíduo sólido. O resíduo do calcário laminado se classifica como classe II B – inertes.

As atividades de mineração e beneficiamento mineral geram milhões de toneladas de resíduos inorgânicos a cada dia em todo o mundo. Tradicionalmente esses resíduos são descartados em aterros e, muito comumente, são jogados diretamente no meio ambiente sem qualquer processo de tratamento ou imobilização. Todavia, alternativas de reciclagem e/ou reutilização devem ser investigadas e, sempre que possível, implementadas (RAUPP-PEREIRA, et al., 2006, TULYAGANOV, et al., 2006). A abordagem ambiental mais recente, objetiva, exatamente, o desenvolvimento sustentável, com a minimização do descarte dos materiais oriundos das atividades industriais (SOUZA & MANSUR, 2004).

Apesar de todos os esforços e das novas considerações econômicas e políticas, a geração de resíduos sólidos tem vindo a aumentar em quantidade e diversidade nas últimas décadas, em todo o mundo. A indústria de extração mineral é um claro exemplo deste paradigma ainda por resolver: enorme e crescente consumo de recursos naturais não renováveis associados a uma produção descontrolada de resíduos.

Quando se aborda a problemática da geração de resíduos, devem considerar-se alguns fatores: a redução/eliminação do resíduo na fonte geradora; a reutilização direta; a reciclagem não destrutiva; e a gestão do resíduo através de medidas "fim-de-linha". Os três primeiros fatores são os únicos que são sustentáveis em longo prazo.

A reciclagem de resíduos pode envolver a concepção de novos produtos ou a incorporação em produtos existentes. A definição das soluções tecnológicas adequadas assume as seguintes fases de avaliação: (i) da classificação/periculosidade do resíduo; (ii) da potencialidade das características minerais do material; (iii) da quantidade/disponibilidade e homogeneidade do resíduo; e (iv) das possíveis alternativas viáveis de valorização.

O Brasil possui legislação e normas específicas sobre os resíduos industriais. Pode-se citar a Constituição Brasileira que em seu Artigo 225, que dispõe sobre a proteção ao meio ambiente; a Lei 6.938/81, que estabelece a Política Nacional de Meio Ambiente; a Lei 6.803/80, que dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial em áreas críticas de poluição; as resoluções do CONAMA que determinam "na elaboração do plano de gerenciamento de resíduos sólidos devem ser considerados princípios que conduzam à reciclagem, bem como de soluções

integradas para os sistemas de tratamento e disposição final, de acordo com diretrizes estabelecidas pelos órgãos de meio ambiente e de saúde competentes."

O descarte dos resíduos, segundo as normas, evita danos ao ser humano e ao meio ambiente, situação, no entanto, que implica numa série de custos às empresas geradoras. Atualmente, com a fiscalização dos órgãos públicos e as elevadas multas aplicadas às empresas poluidoras, observa-se que as empresas nacionais estão buscando se enquadrar às exigências normativas vigentes. O que faz com que a redução na geração de resíduos e alternativas de reciclagem passem a ter papel de destaque nas suas diretrizes atuais e planos futuros (BIDONE & POVINELLI, 1999).

O desenvolvimento de tecnologias de reciclagem defronta-se, entretanto, com a questão "preço", já que é limitado o repasse desses custos ao produto final, fazendo com que excelentes projetos com apelo exclusivamente ecológico não tenham andamento, em virtude de questões econômicas. Assim, o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem que agreguem valor ao produto final e aos resíduos parece ser a solução para que caminhos mais seguros e econômicos no reaproveitamento de resíduos possam ser trilhados.

Nos últimos anos, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem se intensificando em todo o mundo, no entanto, ainda possui índices insignificantes frente ao montante produzido a cada dia (MENEZES et al., 2002). O que evidencia que a busca de alternativas de reciclagem que conciliem as necessidades ambientais e sociais com o fator econômico, através da inserção dos resíduos em um ciclo produtivo, é uma questão de máxima importância para o desenvolvimento sustentável da sociedade moderna.

O reaproveitamento de resíduos pode passar por diferentes soluções em termos de destino final, como: recobrimento de aterros sanitários (recuperação paisagística); reciclagem por incorporação em produtos existentes (por exemplo em matrizes, cerâmicas e poliméricas) ou inovadores; incineração e co-incineração (aproveitamento energético e incorporação da fração inorgânica em um produto – exemplo clínquer); e co-compostagem com resíduos sólidos urbanos.

No Brasil, diversas pesquisas (RAUPP-FERREIRA et al., 2006, SOUZA & MANSUR, 2004, MENEZES, et al., 2002, FERNANDES & DOMINGUES, 2007) têm-se dedicado ao estudo da reciclagem de resíduos como matérias-primas alternativas para



vários segmentos econômicos, obtendo-se resultados significativos e evidenciando a conscientização dos pesquisadores e das agências de fomento nacionais.

No entanto, apesar do relato dos sucessos na incorporação de vários tipos de resíduos industriais em diversos setores manufatureiros, poucos trabalhos apresentaram resultados da utilização dos resíduos na produção de materiais com elevado valor agregado ou em aplicações que agreguem valor ao resíduo. A possibilidade de se obter materiais com elevado valor agregado e/ou agregar valor ao resíduo implica de forma direta em um maior incentivo à absorção dos resíduos, com a conseqüente redução nos volumes descartados no meio ambiente, nos seus impactos ambientais e custos de manipulação e disposição.

Um fator agravante é o número de frentes de lavra não legalizadas, estima-se em 12% as áreas autorizadas pelo DNPM para a exploração do mineral. Situação que agrava o panorama sobre a produção da pedra Cariri,



Figura 2.9 Pilha de resíduos proveniente de descartes de produção.

Na atividade de extração da Pedra Cariri foram identificados os seguintes impactos ambientais, agravados pela ausência de legalização e controle das áreas das pedreiras:

- grande quantidade de entulho a céu aberto, conseqüência de uma produção de “pedra Cariri” sem planejamento, acompanhamento técnico e utilização de métodos inadequados;
- as pilhas acumuladas de bota-fora das lavras e serrarias, junto as valas, em grande parte abandonadas, interferindo no desenvolvimento das atividades urbanas, prejudicando os acessos e na paisagem;

- efluentes líquidos portadores de pó da serragem que impermeabilizam o solo, eliminando a vida vegetal em seu entorno;
- assoreamento dos leitos dos riachos existentes na área do projeto, destacando-se o riacho Pedra Branca;
- retirada da vegetação e da cobertura de solo existente para abertura e o avanço das frentes de lavra (talhados);

Os resíduos da produção da Pedra Cariri são, em geral, descartados indiscriminadamente em campo aberto, provocando danos ao meio ambiente e dificultando o avanço das frentes de lavra. A Figura 2.8 apresenta um exemplo comum de uma pilha de resíduo depositado a céu aberto, acumulado durante a produção da pedra, e abandonada sem nenhuma preocupação com o impacto ambiental que provoca ao meio.

## 2.5 USOS INDUSTRIAIS DAS ROCHAS CALCÁRIAS E SUAS ESPECIFICIDADES

A complexidade e diversidade de perfis de funcionalidade e desempenho industrial para cada um dos vários minerais industriais abre espaço para incontáveis oportunidades de implementação de estratégias de diferenciação, segmentação e exploração de nichos, direcionadas à valorização e ao fortalecimento de posições de mercado dentro do segmento de minerais industriais (CIMINELLI -2005).

As características físicas e químicas das rochas calcárias determinam o uso potencial como matéria-prima das diferentes atividades industriais. Em seguida, são apresentadas algumas das principais especificações físico-químicas, para diferentes setores da indústria de transformação que se utilizam das rochas calcárias em seu processo de produção (MINEPAR S.A., 2006). Restringindo ao potencial da região Nordeste:

### 2.5.1 APLICAÇÃO DO CALCÁRIO CALCÍTIPO

1. **Indústria de cimento** - o calcário é a matéria-prima básica na composição do cimento, o teor de MgO não deve ultrapassar 6% e a presença de carbonato deve ficar em no mínimo 80%. A composição química da rocha deve se situar dentro dos limites abaixo:

- Perda ao fogo menor que 42,2%

- Teor de CaO maior que 45,1%
- Teor de SiO<sub>2</sub> menor que 7,9%
- Teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor que 1,7%
- Teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor que 0,7%

2. **Indústria de ração** - fonte de cálcio que, junto com os compostos de fósforo, somam cerca de 75% das substâncias componentes do organismo animal e 90% do seu esqueleto. As características físico-químicas são as seguintes:

- teor de CaO – mínimo 36%
- teor de MgO – máximo 1,5%
- teor de K<sub>2</sub>O – máximo 1%
- teor de Fluor – máximo 3%
- teor de arsênio – máximo 4ppm
- teor de chumbo - máximo 20ppm
- umidade máxima – 3%
- granulometria – 100% passante em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm).

3. **Indústria de tintas** - As cargas minerais, naturais ou sintéticas, apesar de não contribuírem diretamente com a cobertura e a cor de uma tinta, dependendo de sua natureza físico-química agregam características como alvura, densidade, pH, dureza, fosqueamento, homogeneidade, textura, inércia química e opacidade.

As atuais cargas naturais obtidas por moagem simples apresentam tamanho de partícula da ordem de dezenas microns; as micronizadas naturais ou sintéticas, de uma micra, e estão presentes no mercado na forma de pó ou em pré-dispersão. O alto volume de cargas naturais empregadas justifica pelo fato de as indústrias de tintas não fabricarem somente tinta, mas um volume igual ou às vezes superior de massas e complementos arquitetônicos, como seladores e texturas, que demandam um volume quase que exclusivo de carga mineral obtida por moagem simples (Paint & Pintura, 2007). A tabela 2.5 apresenta as empresas, com os produtos especiais, processadas com as respectivas cargas naturais carbonatadas e características para utilização nas indústrias de tintas.

Tabela 2.5 - As melhores opções em cargas minerais

| Empresa | Produto | Características |
|---------|---------|-----------------|
|---------|---------|-----------------|

|                      |  |  |
|----------------------|--|--|
| Adexim-Comexim       | Carbonato de cálcio natural com partículas nanométricas; | Baixa absorção, FDA, pureza acima de 99%, extensor para pigmentos brancos de maior valor agregado sulfato de bário natural e precipitado, inclusive nanométricos   |
| Mineração Nemer      | MB1000 - 0,2%  | Carbonato de cálcio natural, que apresenta granulometria mais fina que a malha 325 (0,044 mm); com isso, a absorção em óleo no processo de fabricação de tintas é superior   |
| Mineração São Judas  | Calcitas com diversos diâmetros médios de partículas     | Tem por finalidade de produzir tintas imobiliárias com maior ou menor poder de cobertura   |
| Minérios Ouro Branco | OB-1230 Plus   | Carbonato de cálcio precipitado - apresenta excelentes características dos carbonatos de cálcio PPC, substitui o caulim e outras cargas lamelares presentes nas formulações de tintas; possui uniformidade granulométrica, relacionando a mesma com uma baixa absorção de óleo   |
| Quimvale             | Carbonato de cálcio extra-leve AA                        | Melhora as propriedades mecânicas e óticas das tintas base água ou base solvente; sua curva de distribuição granulométrica e formação de cristais proporcionam alto poder de cobertura, aumentam a opacidade, auxiliam no controle da reologia da tinta, apresentam excelente lavabilidade; é utilizado como um extensor de dióxido de titânio |

4. **Indústria de produtos farmacêuticos e veterinários** - o calcário é utilizado como veículo e, principalmente, como fonte de Ca e Mg na produção de sais minerais e suplementos alimentares de uso veterinário em pós granulados. As especificações são as seguintes:

- cor branca
- granulometria passante peneira ABNT N° 325 (0,044 mm).
- teor mínimo de CaO – 34%

5. **Indústria cerâmica** - o calcário calcítico é utilizado na composição da massa na fabricação de ladrilhos, nas mais diversas especificações.

6. **Indústria de plásticos, borrachas e de compósitos poliméricos** – os grandes plásticos de massa, segundo o tamanho de mercado, são: os polietilenos, o polipropileno, o PVC, o PET e o poliestireno. Estes materiais apresentam um ritmo de crescimento sensivelmente maior que o crescimento da própria economia mundial, o

que significa que está ocupando espaço de outros materiais. A tabela 2.6 mostra os percentuais mundiais comercializados no ano de 2004.

7.

Tabelas 2.6 – Percentuais de consumo de plásticos no mundo

| Consumo mundial de termoplástico em 2004 – 183 milhões de toneladas |       |       |       |      |       |      |      |
|---|-------|-------|-------|------|-------|------|------|
| PP  | PET   | PVC   | PEAD  | PEBD | PEBDL | PS   | ABS  |
| 20,1%   | 17,8% | 17,5% | 15,8% | 9,6% | 9,6%  | 7,0% | 2,6% |

A carga mineral no compósito polimérico é utilizado para redução da quantidade de resina, ou como mineral funcional, para a promoção de propriedades físicas, químicas e de processamento aceitáveis no plástico.

A distribuição de tamanho e forma das partículas de carga irá definir sua eficiência de empacotamento na matriz polimérica. O parâmetro FVME (fração volumétrica máxima de empacotamento) é uma característica particular da partícula, que reflete a distribuição e orientação das mesmas, e que resulta uma série de propriedades do compósito. Este ponto de fração volumétrica máxima de carga ou pigmento ocorre com a quantidade mínima de ligante para ocupar todos os vazios distribuídos entre as partículas totalmente molhadas e dispersas. O valor de FVME é reduzido à medida que a demanda ou “absorção” do polímero ou ligante pela superfície do sólido cresce com a redução do tamanho da partícula e aumento da área superficial. Os vazios ou trincas podem ser introduzidos na interface durante o processamento, devido a deficiências no molhamento e dispersão da carga, ou através de tensões residuais criadas por diferenças no coeficiente de expansão térmica entre a matriz e a carga. Partículas maiores, pela sua imobilidade e maior área, tendem a formar vazios em maior número e tamanho do que um volume igual de partículas mais finas.

Seguem as soluções propostas para o aumento da resistência à tração:

- trabalhar com partículas de carga mais finas;
- proceder a um melhor controle das condições de processo de modo a se evitar a presença de vazios, a introdução de bolhas de ar, e promover a desaglomeração das partículas;
- utilizar agentes de acoplagem, ex. titanatos e silanos, para favorecer o molhamento e aumentar a força das ligações na interface carga-matriz;

- estabilizantes, plastificantes, lubrificantes, monômeros residuais, oligômeros, resinas de baixo peso molecular, podem ter um efeito primário ou secundário sobre a reologia e as propriedades mecânicas, preenchendo os vazios quando formados e favorecendo o alongamento da matriz ao redor da carga sem rompimento da interface. (Ciminelli – 1986)

### 2.5.2 APLICAÇÃO DO CALCÁRIO DOLOMÍTICO

1. **Indústria de ração** - fonte de cálcio e magnésio, empregado principalmente em rações para bovinos e animais de laboratório. As especificações são as seguintes:

- a granulometria deve ser fina
- teor de MgO – mínimo 12%

2. **Correção de solos** – O calcário dolomítico tem a função de reduzir a acidez do solo, fornecer Cálcio e Magnésio, aumentar as atividades dos microorganismos, melhorar as propriedades físicas do solo facilitando o arejamento e circulação de água e ainda ajudar o adubo mineral a produzir melhores resultados. (CHAGAS, 2005)

3. **Perfumaria, sabão e velas** – O calcário dolomítico é utilizado principalmente como abrasivo e exfoliante e necessita ter:

- cor branca
- massa específica - 1,8 g/cm<sup>3</sup>
- umidade máxima – 1%
- teor de SiO<sub>2</sub> – máximo 2%
- granulometria mínima 50% passante em peneira ABNT N<sup>o</sup> 400 (0,037 mm).

4. **Produtos farmacêuticos e veterinários** - é empregado como veículo e principalmente, fonte de magnésio.

- cor branca
- granulometria - passante em peneira ABNT N<sup>o</sup> 200 (0,074 mm).
- teor mínimo de MgO – mínimo 12%

### 2.6 O POLI (ETILENO - CO-ACETATO DE VINILA) – EVA

Dentre os plásticos que admitem carga tem-se o cloreto de polivinila (PVC), copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno. Dentre esses, destaca-se o EVA, por admitir grande quantidade de carga mineral (até 200% do peso do polímero).

As cargas são usadas na indústria de borracha para modificar e/ou melhorar as propriedades físicas dos materiais elastoméricos, elevam a resistência a tração, o módulo, a abrasão e o rasgamento.

A morfologia da carga influencia consideravelmente os resultados de desempenhos mecânicos, sendo a estrutura atômica e a dimensão dos grãos (áreas superficiais) os principais responsáveis pela interação entre a carga e a matriz polimérica. No processo de mistura dos compostos feitos em misturadores internos ou de rolos observa-se que na incorporação da carga, parte da borracha se torna insolúvel, melhorando o processamento pela formação de géis. (BRUNO, 2004)

O copolímero de EVA é obtido através do processo de copolimerização dos monômeros de acetato de vinila e etileno em um sistema de alta pressão. Os compostos de EVA's utilizados na indústria de calçados, em geral, possuem teores de acetato de vinila (VAc) variando entre 18% e 28%. (ZATTERA et al., 2005). O EVA é um polímero semicristalino e de fácil reticulação (VARGAS, 2004). A espuma de EVA é encontrada no mercado com densidades entre 90 a 350 kg/m<sup>3</sup>. Esta propriedade é determinada principalmente pelos teores de expansor e pela concentração de cargas, constituídas principalmente de carbonato de cálcio e de espumas EVA, pós-uso, recicladas.

O EVA é um material basicamente amorfo e suas propriedades mecânicas são determinadas pelo teor de acetato de vinila e pelo seu peso molecular. As resinas de EVA são caracterizadas pela sua flexibilidade elevada a temperaturas ambientes e sua alta resistência à flexão dinâmica. O aumento do teor de acetato de vinila tem influência negativa na cristalinidade das moléculas de EVA o que provoca aumento da flexibilidade e redução das propriedades como dureza, rigidez e resistência à ruptura, propriedades essas ideais para palmilhas de calçados. Com um teor mais baixo de VAc o teor de etileno no EVA aumenta e conseqüentemente aumentam a dureza e a resistência à tração, tornando um material menos elástico e com propriedades mais direcionadas para solados de calçados.

As espumas de EVA, tanto na forma de placas quanto de peças injetadas, são constituídas essencialmente da matriz polimérica, expansor, ativador, reticulante, lubrificante, plastificante, carga e pigmentos. As cargas são introduzidas no composto com o intuito de minimizar os custos, porém afetam diretamente as propriedades do

produto final (Oliveira et al. 2004). A variedade de minerais usados como cargas incluem carbonato de cálcio, dolomita, caulim, talco, sílica, alumina tri-hidratada, feldspato, mica e volostonita entre outros (LARENA & VILLAR, 2001). Dentre as cargas utilizadas, o carbonato de cálcio é o mineral mais usado no composto de EVA e a matéria-prima que participa em maior concentração.

O EVA é amplamente usado na indústria calçadista, na confecção de placas expandidas para o corte de solados, palmilhas e entressolas (ZATTERA et al., 2005, STAELA et al., 2005). A baixa densidade da espuma, a resistência às intempéries, ao impacto e a baixas temperaturas são propriedades de destaque deste produto, aliada às boas propriedades mecânicas e ao baixo custo. No mercado não existe outra espuma flexível que combine estas características.

As propriedades da EVA são muito influenciadas pela origem do carbonato de cálcio, concentração na composição e pelo tamanho e área superficial desta carga particulada. Seu baixo custo, abundância e suas propriedades fazem com que ele seja mais consumido do que o talco, caulim, sílica e outras cargas.

Nos últimos anos tem-se observado vários estudos abordando a reutilização de resíduos da mineração e beneficiamento mineral através de sua incorporação em outros materiais nos mais diversos setores econômicos (Menezes et al., 2002). No entanto, não se observou trabalhos abordando a incorporação de resíduos inorgânicos provenientes da mineração ou beneficiamento mineral em matrizes de EVA.

Pode-se observar que estudos (MOTHÉ & TAVARES, 2004, MOREIRA & SOARES, 2003, OLIVEIRA et al., 2004, STAELA et al., 2005, ZATTERA et al., 2005) são devotados a análise da reciclagem de resíduos do processamento do EVA, aparas de EVA, seja através de sua incorporação na própria matriz de EVA ou em outras matrizes poliméricas.

Entretanto, como o EVA permite a incorporação de elevada quantidade de cargas inorgânicas, acredita-se que é possível incorporar significativas quantidades de resíduos minerais na matriz de EVA, caso esses resíduos apresentem características físicas e mineralógicas semelhantes as das cargas utilizadas.

Particularmente no que se refere ao resíduo estudado, em virtude da formação geológica da formação Santana, e das características de processamento da Pedra Cariri, acredita-se que o resíduo apresenta elevado potencial para substituir o



carbonato de cálcio utilizado comumente como carga em matrizes de EVA para a indústria calçadista.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão abordados e descritos os materiais utilizados no desenvolvimento dessa pesquisa, bem como a metodologia utilizada. Nesse sentido, serão descritos as técnicas de caracterização utilizadas, os ensaios tecnológicos que avaliem a utilização dos resíduos da pedra calcária como cargas em matrizes poliméricas.

#### 3.1 MATERIAIS

A utilização da fonte cartográfica do mapa geológico junto ao DNPM na escala 1:50.000. Este mapa geológico juntamente com o Relatório de Progresso do Projeto Gipsita, 1996, do 10.º Distrito DNPM/CE orientaram as etapas de trabalho em campo, definindo as áreas de lavra representativas que determinaram a seleção dos rejeitos.

Os resíduos da extração e beneficiamento de rochas ornamentais de calcário laminado utilizados nesta pesquisa foram provenientes dos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri do Estado do Ceará. Foram visitadas preliminarmente 76 unidades de produção, e coletadas amostras, selecionadas de diversos pontos, destas diferentes lavras, em seguida foram quarteadas e armazenadas em sacos plásticos cerca de 200 Kg para realização dos ensaios. Os resíduos foram nomeados por “Amarelo” e “Cinza” em virtude de sua coloração (creme claro e acinzentado, respectivamente). Os materiais, depois de moídos e secos em estufa, confirmaram a homogeneidade esperada por sua formação sedimentar e mineralógica, observando-se características diferentes – densidade aparente – quando da mudança de coloração.

Definiu-se, portanto, por realizar a seleção nas duas maiores frentes de produção segundo o relatório do (DNPM, 2004). A Tabela 3.1 apresenta as identificações das empresas onde foram coletados os resíduos.

Tabela 3.1 Identificações das empresas onde foram coletados os resíduos.

| <b>Amostra</b> | <b>Município</b> | <b>Localização (UTM)</b> | <b>Denominação</b> |
|----------------|------------------|--------------------------|--------------------|
|----------------|------------------|--------------------------|--------------------|

|        |                   |                   |         |
|--------|-------------------|-------------------|---------|
| RI -01 | Nova Olinda       | 422557E/ 9212485N | Amarelo |
| RI -02 | Santana do Cariri | 417974E/9210123N  | Cinza   |

A partir de consulta ao SEBRAE – CE, foram pré-selecionadas cinco empresas que trabalham com EVA para indústria calçadista a fim de coletar amostras de produtos para o desenvolvimento dessa pesquisa.

As empresas selecionadas, foram visitadas em março de 2008, quando foram obtidas as amostras do carbonato comercial utilizadas em EVA, o carbonato da empresa MIKALCE não foi analisada, por estar processando somente PVC.

Tabela 3.2 As empresas que foram coletadas os carbonatos.

| Item | Empresa  | Endereço   | Cidade               | Telefone       |
|------|--|--|----------------------|----------------|
| 01   | EVAPLAST- Ltda                                     | Rua Antonio P. Landim, 600<br>– Bairro Triângulo | Juazeiro<br>do Norte | (88) 2101 7000 |
| 02   | IBK – Industria de Borracha<br>Kaiana Ltda.        | Av. Leão Sampaio, 3451 –<br>Bairro - Crajubar    | Barbalha             | (88) 3572 7200 |
| 03   | Insanorte Industria e<br>Comercio de Calçados Ltda | Av. Leão Sampaio, 5744 –<br>Bairro: Crajubar     | Barbalha –<br>CE     | (88) 3523 2508 |
| 04   | Inbop – Industria de<br>Borracha e Polimeros Ltda  | Rua Leão XIII, 332 Bairro –<br>Salesianos        | Juazeiro<br>do Norte | (88) 2101 7000 |
| 05   | Mikalce - Dublatec<br>Calçados Ltda.               | Rua João Batista, 42<br>Bairro: Triângulo        | Juazeiro<br>do Norte | (88) 3512 1650 |

Para o desenvolvimento deste trabalho, devido a logística, volume de produção e de facilitação para o processamento do EVA incorporado com resíduo, foi utilizado o EVA da empresa Evaplast S/A, localizada no município de Juazeiro do Norte, CE, que produz espumas de EVA, tanto na forma de placas prensadas – solados e entresolas, quanto em peças injetadas– palmilhas.

Foram caracterizadas quatro amostras de carbonatos de cálcio comerciais utilizados em indústrias de calçados da Região, sendo uma delas, proveniente da Evaplast. As demais amostras foram identificadas por “Comercial 2, 3 e 4” .

## 3.2 MÉTODOS

As amostras obtidas a partir dos rejeitos das pedreiras, compostas por fragmentos de rochas de diferentes tamanhos, com aproximadamente 200Kg cada, foram britadas em britador de mandíbula, em seguida moída em moinho de bolas e passado em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm) para os ensaios de caracterização e peneira ABNT N° 325 (0,044 mm) para os ensaios tecnológicos, os carbonatos comerciais foram identificados da forma seguinte: comercial 1- Evaplast; comercial 2- Insanorte; comercial 3 – Mikalce; comercial 4 – Inbop; e comercial 5 - IBK, sendo este último igual (tipo e fabricante) ao carbonato da Insanorte (adotando-se uma única identificação a de comercial 3 para os dois).

### 3.2.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Inicialmente, foram realizados os seguintes ensaios no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, PB.

#### 3.2.1.1 Análise granulométrica por difração de laser

A análise granulométrica por difração de laser utiliza um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, os resíduos foram passados em peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e dispersa em 250mL de água destilada em agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 20 min, em seguida esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, PB.

#### 3.2.1.2 Análise Química - Eflorescência de raio X

A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas. As amostras foram analisadas por fluorescência de raio X, modelo EDX-700HS da marca Shimadzu. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

### **3.2.1.3 Difração de raios X**

Os resíduos de calcários laminados foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e acondicionada em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003).

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

### **3.2.1.4 Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA)**

As análises termogravimétrica (TG) e a termodiferencial (DTA) são úteis em processos de produção cerâmica para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endo e exotérmicas. As curvas térmicas foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) calcinado. As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do DEMA da UFCG-PB.

### **3.2.1.5 Massa Especifica do carbonato**

A determinação da massa específica ( $\rho$ ) dos resíduos amarelo e cinza e do carbonato comercial foram realizadas de acordo com a NBR NM 23/2001 – Cimento Portland e outros materiais em pó. As amostras foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e determinados os seus volumes através do frasco volumétrico de Le Chatelier, e suas respectivas massas, obtendo-se daí as massas específicas das amostras pela relação entre a massa da amostra e o seu volume respectivo.

Em etapa seguinte, com a definição das propriedades, e visando o desempenho do resíduo na indústria selecionada de compostos de EVA – EVAPLAST S/A, foram definidas as seguintes características complementares:

### **3.2.1.6 Densidade aparente**

A determinação da densidade aparente é empregada pela indústria na caracterização de seus carbonatos, portanto, foram realizados estes ensaios com as

amostras passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), com o resíduo amarelo e o carbonato comercial empregado na indústria selecionada. O ensaio de densidade aparente foi realizado utilizando as amostras previamente secas em estufa a 105°C e resfriadas em dessecador. Após a determinação da pesagem, as amostras foram colocadas em uma caixa metálica com volume conhecido ( $v = 5.384,754 \text{ cm}^3$ ), tomando-se todos os cuidados para evitar a compactação do material no recipiente.

### 3.2.1.7 O potencial hidrogeniônico (pH) dos carbonatos

O pH dos componentes do composto influenciam a reticulação, daí a importância da avaliação de um componente como o carbonato, com um percentual expressivo na composição da mistura do mesmo.

O processamento do composto de EVA na mistura ocorre por via seca. Visto a impossibilidade de medição diretamente no sólido, adotou-se no ensaio de pH, as diferentes e crescentes concentrações das soluções dos carbonatos em água nas proporções descritas na planilha, e obtidas as medidas do pH diretamente com o pH-metro.

## 3.2.2 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

Foram moldadas placas de EVA utilizando resíduo de calcáreo “amarelo” (A1) e com carbonato comercial (A2) como cargas. A produção das placas foi realizada na empresa Evaplast S/A, utilizando-se a sua linha de processamento de produção de placas comerciais de EVA para a indústria calçadista. As placas foram processadas nas mesmas condições, padrões e procedimentos. As etapas de produção observadas foram: mistura; laminação; controle de qualidade; prensagem e vulcanização:

**Mistura:** A mistura foi realizada em um misturador interno da marca COPE com capacidade de 40 Kg. O tempo de mistura foi de aproximadamente 13 min e a temperatura da massa na saída foi de 95° C. Nas Figuras 3.1 e 3.2 estão apresentadas as etapas das misturas obtidas industrialmente na obtenção de entresolas.

**Laminação:** Após mistura as massas foram colocadas em um laminador da marca BAMBINE, com capacidade de mistura até 40 Kg, com tempo de operação variando entre 8 a 10 min para obtenção de 14 placas com dimensões de 1.0m x 0,60m. Em seguida foram cortadas com o molde com a finalidade de obter-se uma espessura de

4,5mm e peso de aproximadamente 2,6 Kg. A Figura 3.3 apresenta a laminação do material.

**O controle de qualidade:** sempre realizado antes da etapa vulcanização, reúne-se 4 chapas, que são pesadas criteriosamente para se obter 10,5 kg por placa que será encaminhada para a etapa seguinte. A Figura 3.4 apresenta a o controle de qualidade do material..

**Prensagem e vulcanização:** A prensa de vulcanização da marca MECANICA UNIDA, com motor de 15 CV opera com 06 células, que são aquecidas a uma temperatura de 145° C, sob pressão (não lida), durante 21 minutos (calor obtido por vapor originado de uma caldeira que queima lenha). As placas de EVA finalmente medem 1,65m x1,10m e sua espessura é de 21mm. A Figura 3.5 apresenta a prensagem e a vulcanização do material.

Deixou-se de anotar a retração, pois conforme observado ao longo do processo, confirmado pelos operadores da indústria, que o material não apresenta retração, resultado explicado pela elevada concentração do carbonato na composição e da ausência de borracha na mistura.

Para a moldagem dos corpos de prova, as placas seguiram para a máquina de calibração, para o corte lamelar, ficando as placas – 02 unidades (A-1) com o carbonato comercial e 02 unidades (A-2) com o rejeito beneficiado, com espessuras de 3mm, medida estabelecida por norma para o ensaio de tração.

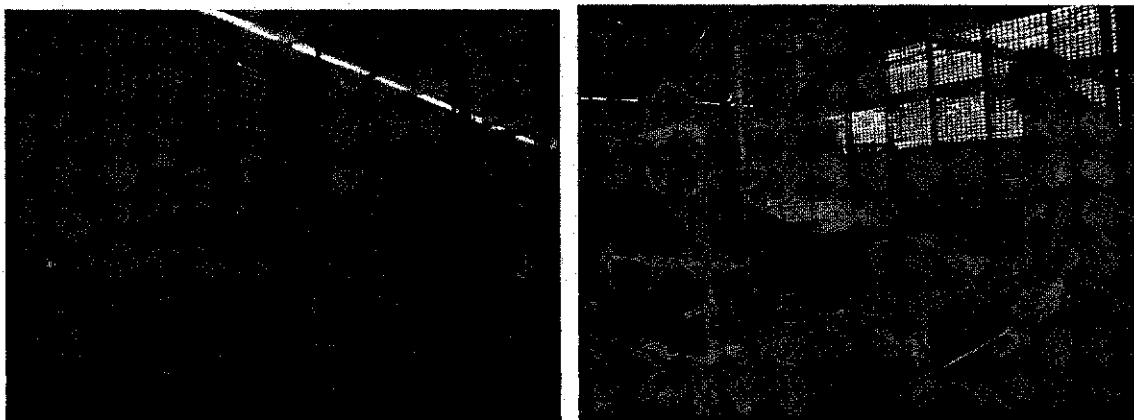


Figura 3.1. Alimentação e mistura das matérias-primas no misturador interno.

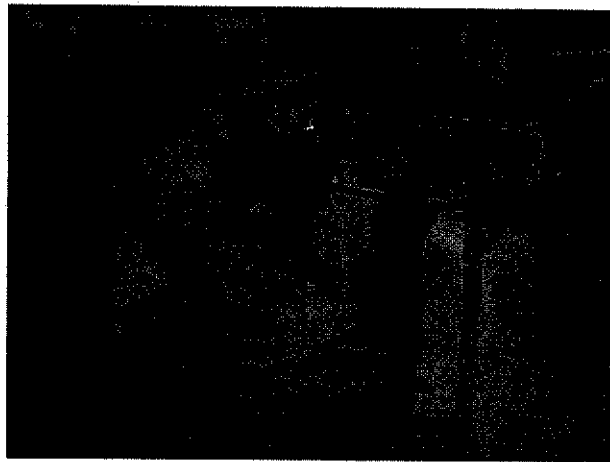


Figura 3.2. A retirada do material do misturador para o laminador.



Figura 3.3. Laminação do material

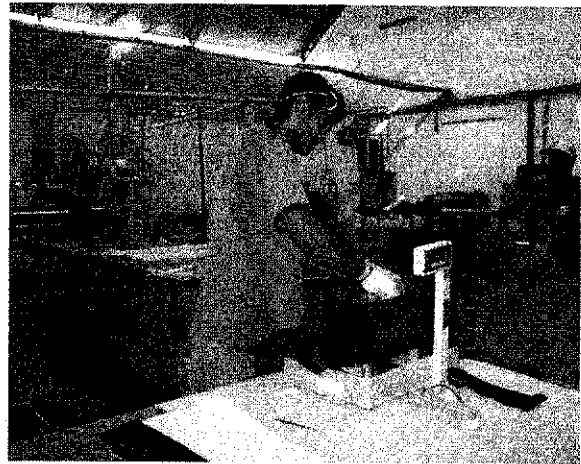


Figura 3.4 O controle de qualidade

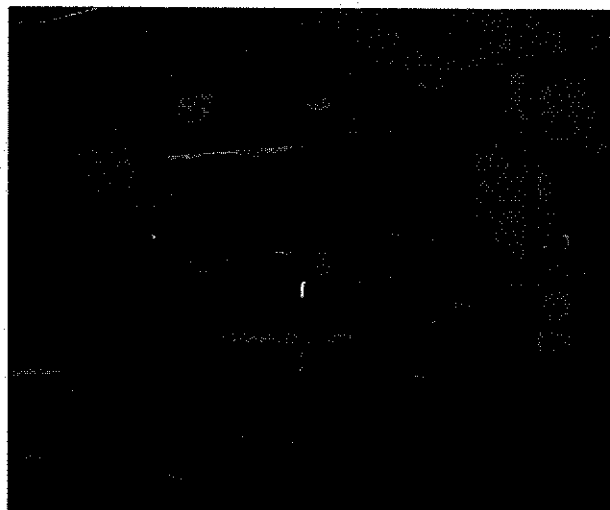


Figura 3.5 A vulcanização do material

Após a produção das placas de EVA foram confeccionados corpos-de-prova para a execução dos ensaios tecnológicos. Os corpos-de-prova tipo IV foram preparados de acordo com as normas da ASTM de resistência à tração (D638), com a espessura de 3mm, dimensões externas de 115 mm e 19 mm, e as medidas de centro (estreitas) de 33mm e 6mm.

### 3.2.2.1 Ensaio de Tração

As propriedades de alongamento, módulo elástico, tensão de ruptura, tenacidade foram obtidas a partir dos ensaios de tração na ruptura das amostras A1 e A2, de acordo com a norma ASTM D882-91 Type V, realizada no equipamento de tração LLOYD Instruments LR 10K operando a 50 mm/min a temperatura ambiente (Figura 3.6). O ensaio mecânico foi realizado no Laboratório de Caracterização do DEMA da UFCG-PB



Figura 3.6. Máquina de ensaio de tração

O módulo elástico define a tensão limite da fase elástica, constante que nos materiais elastoméricos é adotada como sendo o valor da tensão correspondente a 2% da deformação máxima. Ou seja:  $\sigma = E \cdot \epsilon$  (2)

onde:  $E$  – é o módulo elástico;  $\sigma$  – é a tensão e  $\epsilon$  - alongamento.

A tenacidade é a energia absorvida através do material até o rompimento. No presente trabalho foi avaliada pela área sob a curva do gráfico tensão x deformação (trabalho de fratura total).

### 3.2.2.2 Ensaio de Dureza Shore



O método Shore foi escolhido entre os outros métodos, devido as características do material expandido das composições propostas. Os ensaios de Dureza Shore foram realizados no laboratório de ensaios da empresa de calçados ALPARGATAS S/A.

Este método é baseado na penetração de um tipo específico de penetrador quando forçado sobre um material sob condições específicas. O penetrador deve se manter pressionado para fazer a leitura durante 3 segundos O método Shore Ask C se ajusta às características do material expandido das composições propostas.

No ensaio foi utilizado o equipamento da marca ZWICK, e executado de acordo a norma alemã: DIN 53505 ISSO/R868.

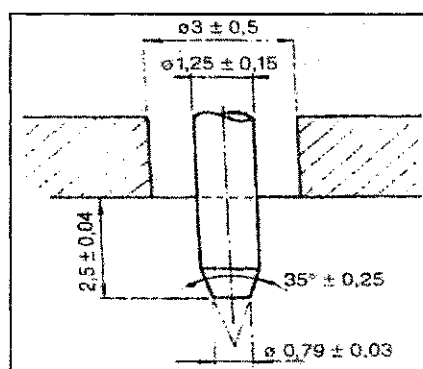


Figura 3.7 - Dimensões do penetrador para Shore A

### 3.2.2.3 Ensaio de Teor de Carga

O teor de carga no EVA produzido foi determinado por calcinação do material em temperatura de 550°C por 6h de modo a determinar o teor de material inorgânico presente na EVA produzido com resíduo amarelo e com carbonato comercial. O material restante após a calcinação foi considerado o resíduo inorgânico. Não foram utilizadas maiores temperaturas a fim de não provocar decomposições do carbonato e falsear os resultados. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processamento do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB

### 3.2.2.4 Ensaio de Abrasão

Os ensaios de Abrasão foram realizados no laboratório de ensaios da empresa de calçados ALPARGATAS S/A. Utilizando as amostras das placas de EVA contendo resíduo e carbonato comercial. A resistência a abrasão foi realizada em um abrasímetro DIN no laboratório de ensaios da ALPARGATAS S/A seguindo a norma DIN 53516. Neste método o corpo-de prova é deslocado em determinada trajetória de

fricção sobre uma lixa de referência, sob força de compressão e velocidades constantes e assim, calcula-se a perda de massa do corpo-de-prova

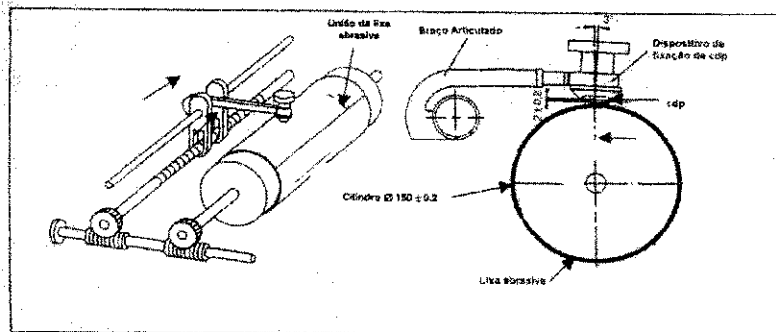


Figura 3.8 - Abrasímetro

### 3.2.2.5 Ensaio de Determinação do teor de material inorgânico

O teor de carga no composto de EVA produzido resulta da determinação do teor de material inorgânico obtido por calcinação do material em temperatura de 550°C por 6h de modo a determinar. Este ensaio auxilia a interpretação do ensaio de reticulação. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processamento do DEMA UFCG-PB.

### 3.2.2.6 Ensaio de Determinação do teor de reticulação

A determinação do Teor de Reticulação do EVA resulta da análise do teor de reticulação do EVA foi realizada segundo a norma ASTM D 2765-84. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processamento do DEMA UFCG-PB. A Figura 3.5 apresenta o arranjo utilizado para a execução do ensaio de reticulação.



Figura 3.9. Sistema utilizado para o ensaio do teor de reticulação.

#### 4. RESULTADO E DISCUSSÕES

Nessa seção serão abordados e discutidos os resultados obtidos nessa pesquisa. Inicialmente abordar-se-á a estimativa dos resíduos gerados nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri, CE, com a produção de Pedra Cariri, em seguida apresentar-se-á os ensaios de caracterização dos resíduos e, por fim, os ensaios tecnológicos de incorporação do resíduo em uma matriz de EVA para calçados.

##### 4.1 ESTIMATIVA DO VOLUME DE RESÍDUO GERADO – consistência do rejeito em homogeneidade e quantidade para a viabilidade da reciclagem

A formação sedimentar de uma grande bacia de forma lenta e suas respectivas cotas (altitude em que as camadas se formaram) justificam a homogeneidade dos depósitos calcários da região, fator de grande importância, que juntamente com a quantidade, viabilizam o material para o seu uso em escala industrial. Uma evidência desta uniformidade se observa na cor e demais características aparentes, confirmadas pelos trabalhadores das frentes de lavra de 76 unidades de extração visitadas.

As 271 frentes de lavra produzem individualmente mais que 1.000m<sup>2</sup> de ladrilhos mensais, situação que apresentava uma sazonalidade, devido as chuvas de janeiro a julho, atualmente, no entanto, se observa uma produção mais regular durante todo o ano, resultante da construção dos acessos para caminhões, viáveis através da IBACIP, Indústria Barbalhense de Cimento Portland, pertencente ao grupo João Santos, que firmou uma parceria com a Associação dos Produtores de Lajes e Rochas Ornamentais de Nova Olinda, onde os rejeitos são retirados mecanicamente, utilizando-se escavadeiras e caminhões, desobstruindo as frentes de lavra. Este rejeito é transportado para a indústria localizada na cidade de Barbalha-Ce, (distante 70,0 km do local de extração) que consome cerca de 7.000 toneladas /mês, sem nenhuma remuneração para os mineradores.

A Tabela 4.1 destaca as serrarias de calcário laminado cadastradas pelo DNPM em 2.002, portanto, um número muito menor que as encontradas atualmente nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri - Ce.

Por outro lado, estima-se, com base em informações obtidas nas frentes de lavra, serrarias, conversas com os produtores e dados da literatura (Vidal & Padilha, 2003a), que as perdas na lavra variam de 60 a 90% do total extraído, dependendo do tipo de operação de extração. Operações com o uso de máquina com disco

diamantado produzem menores perdas, em torno de 60%, enquanto maiores perdas são observadas nas operações de lavra manuais. Considerando-se toda a cadeia produtiva, etapas de lavra e beneficiamento, pode-se estimar uma perda média acima de 70% do total extraído (VIDAL & PADILHA, 2003b).

Vale salientar que um valor significativo da exploração da “pedra Cariri” é obtido de áreas não legalizadas, cuja irregularidade dificulta uma apropriação mais correta do registro dos volumes de rejeitos. Com base na Tabela 4.1 observa-se que a produção estimada de Pedra Cariri está em torno de 37.400 m<sup>2</sup>/mês para 37 empresas, extrapolando para 271 empresas, obtemos 274 mil m<sup>2</sup>/mês, e considerando que 70% é a média representativa de descarte desta produção, temos um rejeito mensal de 192 mil m<sup>2</sup>/mês, com a espessura média de 0,025m, e a densidade de 2,5 para o calcário, obtém-se 12 mil toneladas mensais de calcário, 144 mil toneladas por ano, projetando-se por mais 2000 anos, que viabilizariam uma unidade de beneficiamento – moagem e classificação do rejeito para fins industriais nos municípios do Cariri..

Essa estimativa evidencia a severa gravidade da questão, em virtude do elevado desperdício que há na produção da pedra Cariri, bem como indica um elevado potencial para esse resíduo, em termos de oferta segura para o consumo de qualquer agente econômico de médio e pequeno porte. Essa é uma das maiores problemas com se deparam os setores que estudam e desenvolvem tecnologias de reciclagem, uma oferta inconsistente e em pequena escala dos resíduos para os ciclos industriais que se mostram tecnologicamente viáveis para sua reutilização. Nesse sentido, esse elevado volume de material considerado rejeito representa um enorme passivo ambiental, mas também uma grande vantagem para sua inclusão em ciclos produtivos.

O passivo ambiental toma dimensões ainda maiores ao se imaginar, que há um grande desperdício na produção das Pedras Cariri no Cariri Cearenses desde o início de sua produção na região. Há mais de 40 anos, a mineração é realizada na região, sem tecnologias adequadas às condições das jazidas, fazendo pressupor que o montante de desperdício era superior ao observado atualmente. Dados da literatura indicam que o volume de resíduos só na região de Nova Olinda e Santana do Cariri (CE) já atinja aproximadamente 2,5 milhões de toneladas (VIDAL & PADILHA, 2008c).

Tabela 4.1. Serrarias de calcário em Nova Olinda e Santana do Cariri/CE

| Titular                   | Local              | Município    | Quantidade (M <sup>2</sup> /Mês) |
|---------------------------|--------------------|--------------|----------------------------------|
| Lisboa Pedras             | Sítio Descoberto   | S. do Cariri | 1.280                            |
| Antonio Felipe            | Sítio Tatajuba     | S. do Cariri | 1.200                            |
| Joel                      | Araponga           | S. do Cariri | 800                              |
| Antonio Salu              | Sítio Canta Galo   | S. do Cariri | 1.400                            |
| Antonio Braúlio De Souza  | Sítio Canta Galo   | S. do Cariri | 1.200                            |
| José Ivo                  | Inhuma             | S. do Cariri | 800                              |
| Serraria São Vicente      | Inhuma             | S. do Cariri | 1.600                            |
| Lara                      | Inhuma             | S. do Cariri | 400                              |
| Maria Gizeuda Maia        |                    |              |                                  |
| Rodrigues                 | Inhuma             | S. do Cariri | 800                              |
| Iranildo                  | Inhuma             | S. do Cariri | 1.200                            |
| Evandro Isídoro Cruz      | Inhuma             | S. do Cariri | 1.000                            |
| Gecildo Bráulio           | Inhuma             | S. do Cariri | 800                              |
| Delanio Expedito          | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 800                              |
| Luiz Campina              | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 1.000                            |
| Luiz Campina              | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 1.200                            |
| Assis Campina             | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 800                              |
| Luiz Campina              | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 1.400                            |
| Luiz Campina              | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 1.400                            |
| Jonas Ferreira            | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 600                              |
| Claúdio Bráulio           | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 800                              |
| Claúdio Bráulio           | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 800                              |
| Luiz Dantas               | Massapê            | S. do Cariri | 1.200                            |
| Francisco Ferreira De Sá  | Lagoa dos Cardosos | S. do Cariri | 800                              |
| José Roberto De Sousa     | Sítio Pedra Branca | Nova Olinda  | 800                              |
| Antonio Miguel            | Sítio Pedra Branca | Nova Olinda  | 800                              |
| Aurélio                   | Sítio Pedra Branca | Nova Olinda  | 800                              |
| Carlos C. Pereira Leonel  | Nova Olinda        | Nova Olinda  | 3.200                            |
| José Humberto P. Leonel   | Nova Olinda        | Nova Olinda  | 3.200                            |
| Elúcio Pedras             | Sítio Jurema       | Nova Olinda  | 600                              |
| Elúcio Pedras             | Sítio Jurema       | Nova Olinda  | 1.200                            |
| Marluce Alves de Oliveira | Sítio Jurema       | Nova Olinda  | 1.200                            |
| Assis Jeremias            | Sítio Grossos      | Nova Olinda  | 1.400                            |
| Ademar Alencar            | Pedra Branca       | Nova Olinda  | 1.600                            |
| Maria do Socorro B.Pedras | Sítio Logradouro   | Nova Olinda  | 3.600                            |
| Joaquim H. N. Alencar     | Sítio Angico       | Nova Olinda  | 1.200                            |
| Joaquim H. N. Alencar'    | Sítio Grossos      | Nova Olinda  | 1.200                            |

### 1.3. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 1.3.1. Distribuição granulométrica de amostras comerciais de calcário

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as curvas de distribuição granulométrica dos resíduos estudados. Pode-se observar que os resíduos apresentam uma distribuição bi-modal com concentração de partículas em torno de 2 e 8-10  $\mu\text{m}$  e 100% do volume de material inferior a 25  $\mu\text{m}$ . Verifica-se que os resíduos, amarelo e cinza, apresentam distribuições granulométricas similares, o que está relacionado às semelhanças de processamento (serragem) e de formação geológica do calcário beneficiado.

De modo a possibilitar a comparação com calcários utilizados comercialmente como carga em EVA na indústria calçadista, foram efetuados ensaios de caracterização em amostras obtidas em fábricas do Estado do Ceará, tal como mencionado em Materiais e Métodos. Segundo (SOHNEL & MULIIN, 1982), a granulometria é de fundamental importância nas características do carbonato de cálcio (no nosso caso resíduo), a fim de se avaliar a possibilidade de incorporá-lo em materiais poliméricos. A Figura 4.3 apresenta as curvas de distribuição granulométrica obtidas para as amostras comerciais.

As amostras comerciais também apresentam distribuições bi-modais, com as amostras 1, 2 e 4 apresentando 100% do volume de material inferior a 35  $\mu\text{m}$ , enquanto a amostra 3 apresenta 100% do volume de material inferior a 60  $\mu\text{m}$ .

Para facilitar a comparação, a Figura 4.3 apresenta as curvas de fração volumétrica acumulada dos resíduos e amostras comerciais sobrepostas e a Tabela 4.5, um resumo das distribuições granulométricas obtidas.

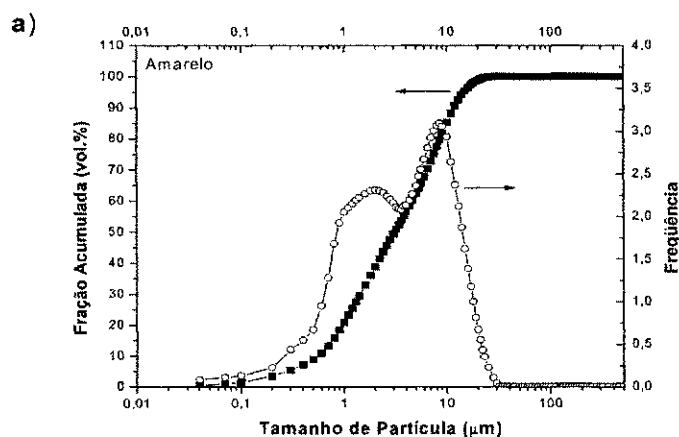


Figura 4.1. Curva de distribuição granulométrica do resíduo amarelo.

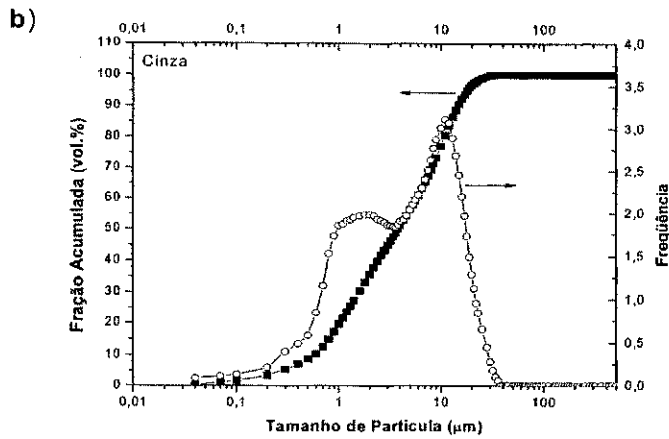


Figura 4.2 Curva de distribuição granulométrica do resíduo cinza

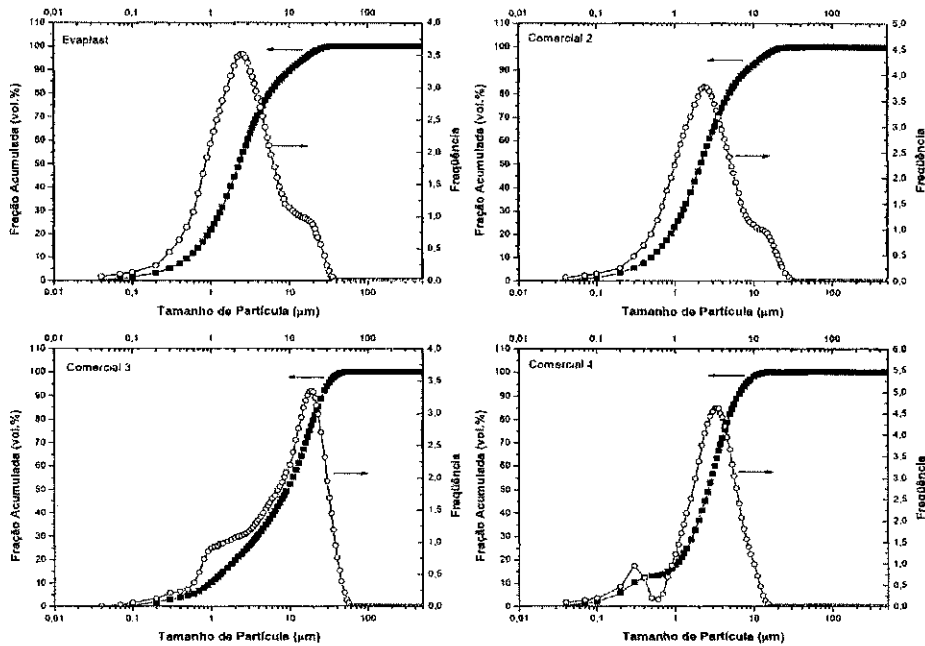


Figura 4.3 Curvas de distribuição granulométrica das amostras comerciais de calcário.

Observa-se que os resíduos apresentam distribuições dentro do intervalo de distribuições observado para amostras comerciais. As distribuições granulométricas dos resíduos são mais finas que a da amostra 3 e levemente mais grosseiras que das amostras 1, 2 e 4. No que se refere a largura da distribuição, observa-se que as amostras 1, 2 e 4 e os resíduos possuem distribuições semelhantes.

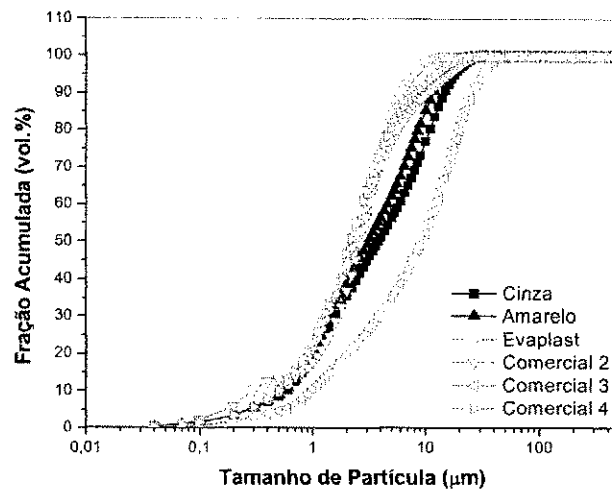


Figura 4.4 Curvas de fração volumétrica acumulada dos resíduos e amostras comerciais de calcário.

Tabela 4.5 Resumo das distribuições granulométricas dos resíduos e amostras comerciais de calcário.

| Amostras     | Diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) |                    |                    | Médio |
|--------------|----------------------------|--------------------|--------------------|-------|
|              | a 10% ( $D_{10}$ )         | a 50% ( $D_{50}$ ) | a 90% ( $D_{90}$ ) |       |
| Res. Amarelo | 0,56                       | 3,08               | 11,74              | 4,89  |
| Res. Cinza   | 0,58                       | 3,83               | 14,66              | 6,06  |
| Evaplast     | 0,52                       | 2,30               | 10,37              | 4,10  |
| Comercial 2  | 0,50                       | 2,16               | 8,26               | 3,48  |
| Comercial 3  | 0,96                       | 9,25               | 26,04              | 11,63 |
| Comercial 4  | 0,29                       | 2,64               | 6,30               | 3,11  |

### 1.3.2. Análise Química - Eflorescência de raio X

A Tabela 4.6 apresenta também as composições químicas, semi-quantitativas, das amostras de calcário comercial. Observa-se a semelhança nas composições, com as amostras comerciais também apresentando pequenas contaminações e em três delas a presença de  $\text{MgO}$ . em sua composição e o amarelo não. O que é indicação da presença de dolomita ou de calcário magnesiano no resíduo cinza. Ambos os resíduos apresentaram pequenas contaminações com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O que provavelmente não interferirá na sua utilização como carga em material polimérico.



Tabela 4.6 Composição química dos resíduos estudados e amostras comerciais de calcário.

| Amostras     | CaO   | SiO <sub>2</sub> | MgO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | ZnO  | SrO  | K <sub>2</sub> O | PF <sup>a</sup> |
|--------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|------|------|------|------------------|-----------------|
| Res. Amarelo | 54,39 | 0,85             | -     | 0,66                           | 0,22 | 0,03 | 0,09 | -                | 43,74           |
| Res. Cinza   | 51,79 | 0,57             | 2,04  | 1,41                           | 0,34 | 0,01 | 0,08 | -                | 43,75           |
| Evaplast     | 53,67 | -                | 1,54  | 0,19                           | -    |      | 0,02 | 0,12             | 44,42           |
| Comercial 2  | 54,16 | -                | 1,31  | 0,14                           | -    | 0,01 | 0,02 | 0,11             | 44,21           |
| Comercial 3  | 35,66 | -                | 17,73 | 0,30                           | 0,03 | -    | 0,01 | 0,10             | 46,13           |
| Comercial 4  | 55,02 | 0,70             | -     | -                              | -    | -    | 0,21 | -                | 44,07           |

<sup>a</sup> Perda ao Fogo

### 1.3.3. Difração de raio X

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas de raios X dos resíduos estudados. Observa-se que o resíduo amarelo é constituído por calcita, enquanto o cinza é constituído por calcita e dolomita. Assim, o MgO observado na análise química do resíduo cinza está associado a presença de dolomita. Entretanto, pode-se observar que apesar da presença da dolomita a fase majoritária é a calcita.

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de calcário comerciais. Pode-se observar que comercialmente utiliza-se tanto calcário calcíticos, constituído por calcita, como dolomíticos, constituídos predominantemente por dolomita. O que indica que a presença de dolomita no resíduo cinza, a priori, não parece ser um obstáculo a sua utilização como carga em materiais poliméricos para a indústria calçadista.

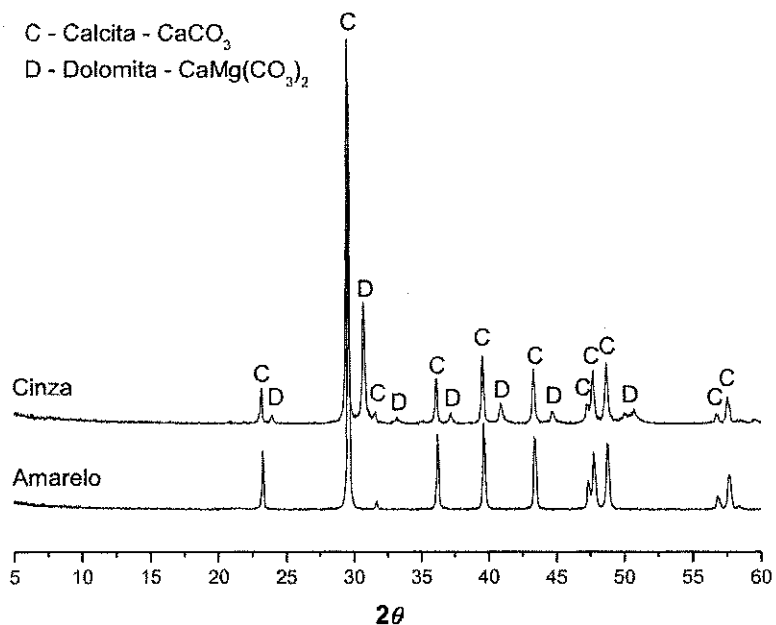


Figura 4.5 Difratomogramas de raios X dos resíduos estudados.

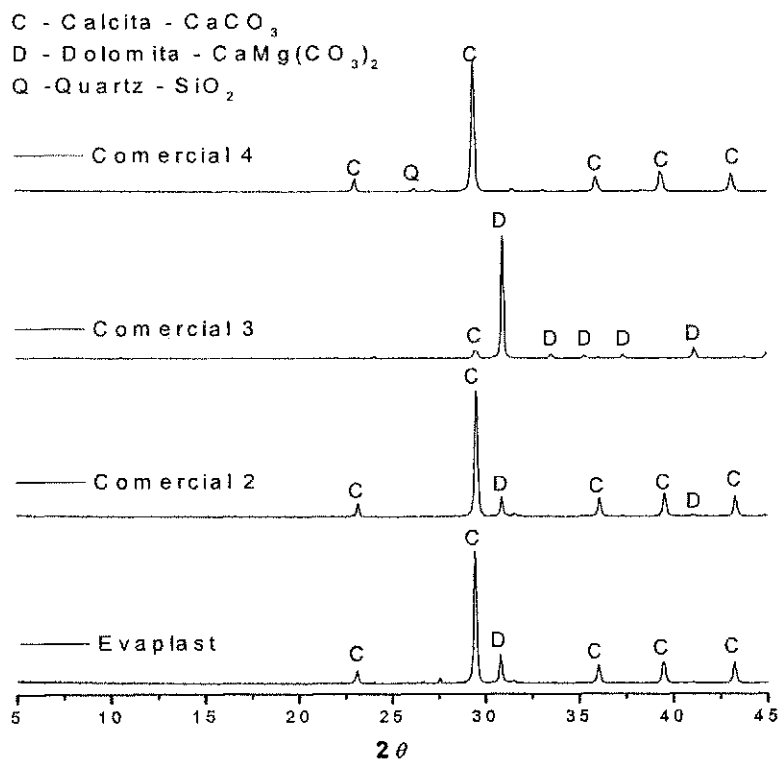


Figura 4.6 Difratomogramas de raios X de amostras comerciais de calcário.

### 1.3.4. Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 4.7 apresenta as curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica dos resíduos estudados.

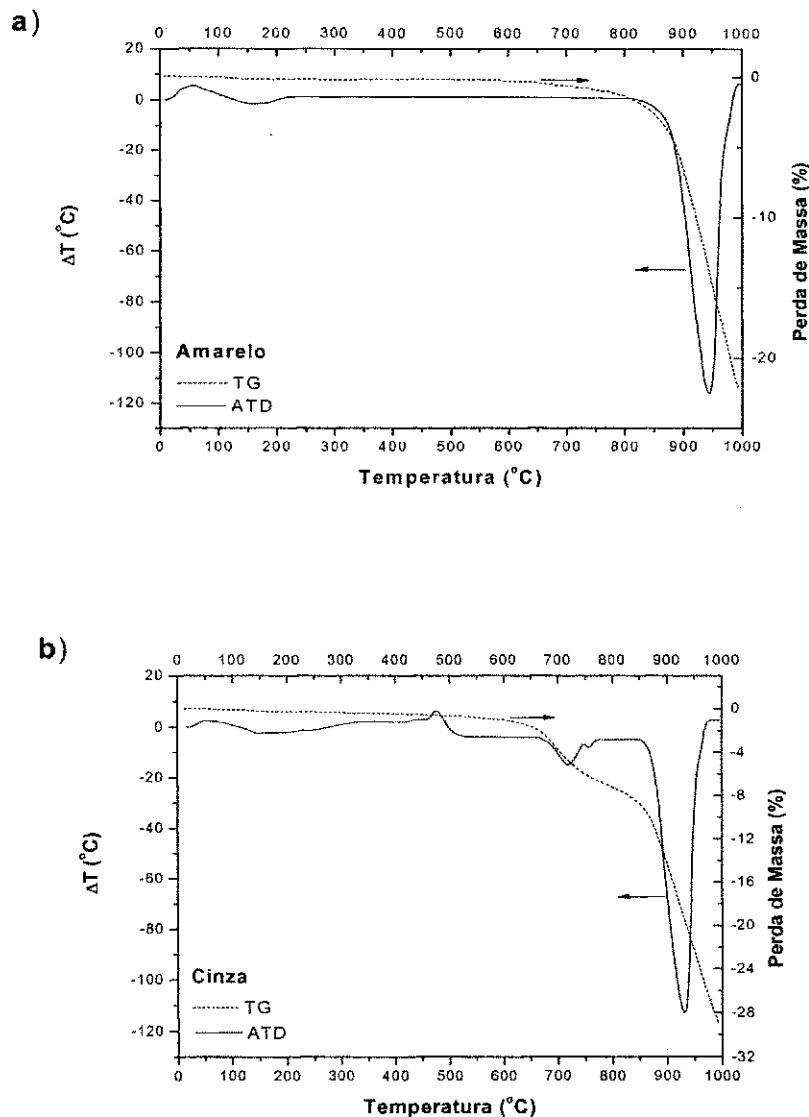


Figura 4.7 Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e gravimétrica (TG) do resíduo a) amarelo e b) cinza.

Com base na Figura 4.7a observa-se que curva de ATD obtida com a taxa de aquecimento de  $12,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , do resíduo amarelo possui um pico endotérmico por volta de  $940^{\circ}\text{C}$  provavelmente associado a decomposição do carbonato de cálcio presente no resíduo.

A Figura 4.7b apresenta dois picos endotérmicos 720 e 940°C, possivelmente relacionados a decomposição da dolomita e do carbonato de cálcio presentes no resíduo cinza. Observa-se também uma leve banda exotérmica entre 250 e 500°C, aproximadamente e pequeno pico exotérmico por volta de 475°C, que estão possivelmente relacionados a queima de matéria orgânica. Nessa faixa de temperatura observa-se uma perda de massa em torno de 0,4%, o que indica a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica.

#### 4.2.5 Massa Especifica do carbonato

Os resultados das amostras apresentaram os seguintes valores conforme a Tabela 4.2:

Tabela 4.2 Massa Especifica dos resíduo e calcário comercial

| AMOSTRAS  | MATERIAIS           | MASSA ESPECIFICA (Mg / m <sup>3</sup> ) |
|-----------|---------------------|---|
| Rejeito 1 | RESIDUO AMARELO     | 2,71                                    |
| Rejeito 2 | RESIDUO CINZA       | 2,73                                    |
| EVAPLAST  | CARBONATO COMERCIAL | 2,71                                    |

#### 4.2.6 Massa Unitária Solta

Os resultados das amostras ensaiadas apresentaram os seguintes valores conforme a Tabela 4.3:

Tabela 4.3 Massa unitária Solta do resíduo e calcário comercial

| AMOSTRAS  | MATERIAIS           | DENSIDADE APARENTE: |
|-----------|---------------------|---------------------|
| Rejeito 1 | RESIDUO AMARELO     | 1,24                |
| EVAPLAST  | CARBONATO COMERCIAL | 1,11                |

Observa-se que o resíduo amarelo apresenta um valor de massa unitária levemente superior ao do carbonato comercial, o que pode está associado a um maior teor de finos, que propiciaram um melhor empacotamento durante o ensaio e, por conseguinte uma maior massa unitária.

#### 4.2.7 O pH dos carbonatos comercial e do resíduo.

Na Tabela 4.4 são encontrados os valores de pH das soluções de carbonato e água de acordo com o aumento no teor de carbonato nas soluções.

Verifica-se que nas soluções com carbonato comercial o valor do pH praticamente não se alterou frente ao aumento da quantidade de sólido. No entanto, a solução contendo resíduo amarelo apresentou uma pequena acidificação com o aumento no teor de resíduo. O que indica que no resíduo as características ácidas são mais pronunciadas que no carbonato comercial, o que pode afetar a reticulação dos corpos de EVA. Estudos (Costa et al., 2003) evidenciaram que cargas ácidas podem retardar a reação de vulcanização da borracha, assim, é importante analisar o teor de reticulação do material produzido de modo a estimar se o caráter mais ácido do resíduo comprometeu a reticulação do EVA produzido. No processo industrial é comum esta correção visto que até mesmo as condições climáticas podem alterar o pH, para este ajuste, são adicionados ao composto de EVA, os aditivos para se obter esta neutralização.

Tabela 4.4 Determinação do pH dos resíduos e calcário comercial

| AMOSTRA  | MATERIAL               | pH  |      |      |      |      |      |
|----------|------------------------|---|------|------|------|------|------|
|          |                        | Concentrações,<br>solubilizado em<br>água | 1%   | 10%  | 20%  | 30%  | 40%  |
| Rejeito  | RESIDUO<br>AMARELO     | 9,78                                      | 9,36 | 9,09 | 8,86 | 8,78 | 8,72 |
| EVAPLAST | CARBONATO<br>COMERCIAL | 9,60                                      | 9,56 | 9,69 | 9,60 | 9,60 | 9,52 |

### 4.3 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os resultados totais obtidos com os ensaios mecânicos para as amostras de EVA contendo resíduo e calcário comercial, respectivamente.

Com base nos valores apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5 observa-se que os corpos contendo resíduo como carga apresentaram menores valores de alongamento máximo e de ruptura, considerando-se o desvio-padrão valores de tensão máxima semelhantes, no entanto o valor da tensão de ruptura foi maior nos corpos produzidos com calcário comercial.

A Figura 4.8a apresenta a curva resultante das médias dos valores obtidos nos ensaios mecânicos da amostra de EVA contendo resíduo amarelo como carga

produzida utilizando-se um processamento comercial, e, para fins de comparação também é apresentada na Figura 4.8b (a escala foi alterada) o resultado dos ensaios com o carbonato comercial como carga.

Tabela 4.7 Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova do resíduo amarelo.

| Amostra       | Valores Máximos |                  |              | Valores na Ruptura |                  |              |
|---------------|-----------------|------------------|--------------|--------------------|------------------|--------------|
|               | Carga (N)       | Alongamento (mm) | Tensão (MPa) | Carga (N)          | Alongamento (mm) | Tensão (MPa) |
| A 1 – a       | 22,22           | 48,93            | 1,25         | 20,77              | 50,67            | 1,17         |
| A 1 – b       | 23,07           | 51,90            | 1,20         | 21,50              | 52,62            | 1,11         |
| A 1 – c       | 21,56           | 44,46            | 1,16         | 20,97              | 48,67            | 1,13         |
| A 1 – d       | 21,61           | 48,38            | 1,11         | 20,93              | 48,48            | 1,07         |
| A 1 – e       | 21,32           | 44,60            | 1,21         | 20,54              | 48,65            | 1,16         |
| Médias        | 21,96           | 47,65            | 1,19         | 20,94              | 49,82            | 1,13         |
| Desvio Padrão | 0,70            | 3,15             | 0,05         | 0,35               | 1,81             | 0,04         |

Tabela 4.8 Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova do calcário comercial.

| Amostra       | Valores Máximos |                  |              | Valores na Ruptura |                  |              |
|---------------|-----------------|------------------|--------------|--------------------|------------------|--------------|
|               | Carga (N)       | Alongamento (mm) | Tensão (MPa) | Carga (N)          | Alongamento (mm) | Tensão (MPa) |
| A 2 – a       | 25,32           | 49,67            | 1,24         | 24,88              | 52,35            | 1,22         |
| A 2 – b       | 27,72           | 58,42            | 1,32         | 26,79              | 60,23            | 1,27         |
| A 2 – c       | 24,38           | 51,14            | 1,21         | 23,98              | 51,57            | 1,19         |
| A 2 – d       | 26,74           | 59,04            | 1,29         | 25,86              | 59,94            | 1,25         |
| A 2 – e       | 24,68           | 53,58            | 1,22         | 24,68              | 55,76            | 1,22         |
| Médias        | 25,77           | 54,37            | 1,26         | 25,24              | 55,97            | 1,23         |
| Desvio Padrão | 1,42            | 4,22             | 0,05         | 1,10               | 4,07             | 0,03         |

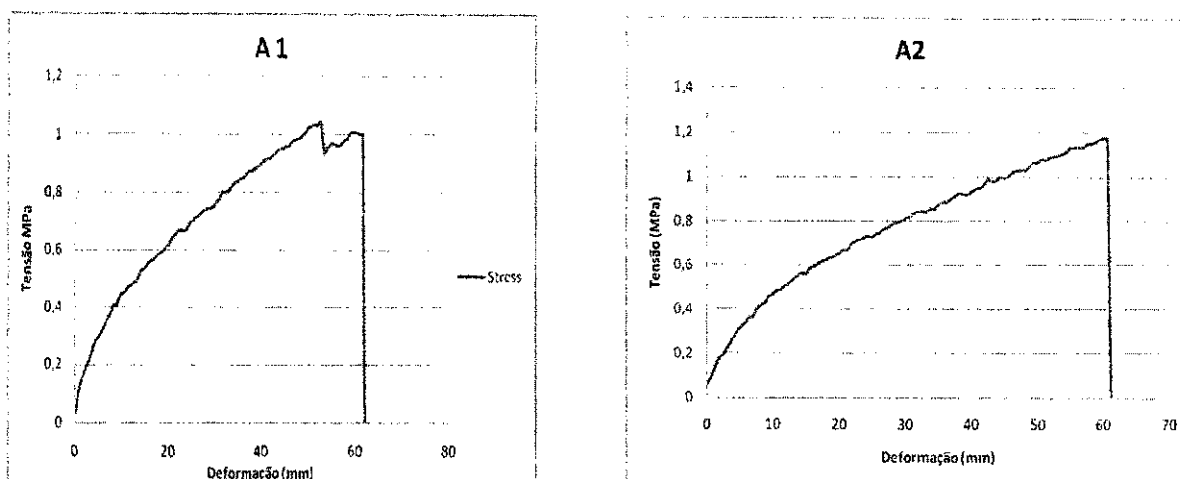


Figura 4.8 Média do valores das tabelas tensão x deformação de amostras de EVA contendo a) resíduo amarelo como carga, b) calcário comercial como carga.

Esse comportamento pode está associado ao aspecto reológico do composto, com maior dificuldade de homogeneizar o resíduo na matriz de EVA, sendo observado heterogeneidades do resíduo a olho nu no material após processamento. Essas heterogeneidades podem ter atuado reduzindo o alongamento do material por funcionar como defeitos concentradores de tensão.

A maior dificuldade de dispersão do resíduo é explicada pela elevada área superficial dos grãos. Apesar de possuir distribuição granulométrica (determinada via úmida) semelhante a de calcários comerciais, a sua formação geológica, distinta da dos calcários comerciais, pode ser a responsável pela maior dificuldade de dispersão gerando materiais mais difíceis de desaglomerar por via seca (o que ocorre no processamento do EVA).

As Figuras 4.9a e 4.9b apresentam as áreas sob as curvas tensão X deformação das amostras de EVA ensaiadas contendo resíduo e material comercial, respectivamente. Com base nessas curvas pode-se analisar a tenacidade dos materiais e verifica-se que apresentaram valores semelhantes, o que evidencia a similaridade do resíduo com relação aos materiais comerciais nas propriedades do produto final obtido, bem como, o potencial do resíduo para utilização como carga alternativa de carbonato de cálcio em EVA para a indústria calçadista.

Na Tabela 4.9 apresenta os valores de dureza obtidos com o ensaio de dureza Shore nas amostras de EVA contendo resíduo amarelo e na contendo calcário comercial. Pode-se observar que as amostras contendo resíduo e as contendo calcário

apresentaram praticamente a mesma dureza, indicando que a maior dificuldade de dispersão do resíduo não influenciou nessa propriedade. Nesse sentido, vale salientar que foi realizado um ensaio de abrasão em amostras contendo resíduo e material comercial e os resultados de resistência a abrasão. No entanto, ambos os materiais se desgastaram totalmente durante o ensaio.

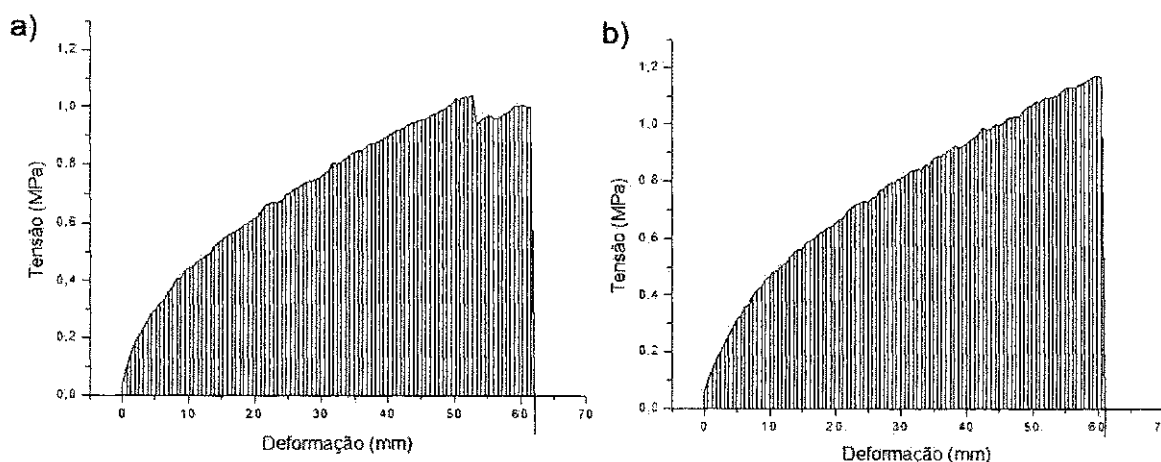


Figura 4.9 Áreas sob a curva tensão x deformação das amostras contendo a) resíduo, b) material comercial

Tabela 4.9 Dureza Shore dos os corpos-de-prova de EVA contendo resíduo amarelo e calcário comercial

| Ensaio   | Resíduo Amarelo | Calcário Comercial |
|----------|-----------------|--------------------|
| Número 1 | 51,00           | 50,00              |
| Número 2 | 50,00           | 51,00              |
| Número 3 | 52,00           | 50,00              |
| Média    | 51,00           | 50,33              |

O teor de carga no EVA produzido foi determinado por calcinação do material em temperatura de 550°C por 6h de modo a determinar o teor de material inorgânico presente na EVA produzido com resíduo amarelo e com carbonato comercial. O material restante após a calcinação foi considerado o resíduo inorgânico. Não foram utilizadas maiores temperaturas a fim de não provocar decomposições do carbonato e falsear os resultados. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processamento do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina



Grande-PB. A Tabela 4.10 apresenta os resultados do teor de carga ao fogo e o ensaio de reticulação. A determinação do percentual de reticulação é um importante vetor para informar a reatividade do EVA presente na amostra, indicando a presença de grupos acetatos “disponíveis” na reticulação do EVA.. Com base na Tabela 4.10 pode-se observar que “% de reticulado + carga mineral” nos materiais contendo resíduo e material comercial foram de certa forma semelhantes, no entanto, menor no EVA contendo o resíduo.

Tabela 4.10 Porcentagem de reticulado mais carga mineral dos corpos-de-prova de EVA contendo resíduo amarelo e calcário comercial

| <b>Ensaio</b>      | <b>Teor de Carga (%)</b> | <b>Reticulado + Carga Mineral (%)</b> |
|--------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Resíduo Amarelo    | 44,6                     | 79,41                                 |
| Calcário Comercial | 44,7                     | 85,58                                 |

O teor de carga no EVA produzido foi determinado por calcinação do material em temperatura de 550°C por 6h de modo a determinar o teor de material inorgânico presente na EVA produzido com resíduo amarelo e com carbonato comercial. O material restante após a calcinação foi considerado o resíduo inorgânico. Não foram utilizadas maiores temperaturas a fim de não provocar decomposições do carbonato e falsear os resultados. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processamento do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB

Como foi utilizado o mesmo composto de EVA para a confecção das peças contendo resíduo e material comercial, conclui-se que o teor de carga inorgânica no EVA contendo resíduo foi menor. Assim, apesar de utilizar-se a mesma formulação em peso para a produção das placas de EVA o material contendo resíduo apresentou menor teor de carga. Isso indica que a carga entrou com um fator de empacotamento mais baixo, possivelmente, devido a ter um elevado percentual de grãos, implicando na reologia e conseqüentemente nas propriedades mecânicas finais, o que ajustando-se o mesmo evidencia-se que o composto de EVA contendo resíduo mais fino poderia ter um melhor desempenho, comparativamente ao que continha carga comercial.

## 5. CONCLUSÕES

Com base na análise dos resultados pode-se chegar as seguintes conclusões:

- que o volume de resíduo gerado é significativamente superior aos dados oficiais, resultado da ilegalidade de grande parte da atividade mineral, atinge a patamares, segundo estimativas, valor superior a 750 mil toneladas por ano; sendo as reservas medidas (DNPM) de 275 milhões toneladas representa mais de 350 anos;

- os resíduos estudados apresentam uma elevada finura, com 100% do material com tamanho de partícula inferior a 25  $\mu\text{m}$ ;

- o resíduo da Pedra Cariri é constituído por calcita e/ou por calcita e dolomita, com contaminações de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

- os resultados mecânicos obtidos com EVA contendo resíduo são semelhantes ao do EVA contendo calcário comercial;

- o “teor de reticulado + carga mineral” foi inferior nos corpos de EVA contendo resíduo

- o EVA contendo o resíduo apresentou heterogeneidades macroscópicas

- que os resíduos estudados apresentam uma elevada finura, com 100% do material com tamanho de partícula inferior a 25  $\mu\text{m}$  e distribuição granulométrica semelhante a de calcários comerciais utilizados como carga inorgânica em poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA, para a indústria calçadista;

- que o resíduo da extração e beneficiamento da Pedra Cariri é constituído por calcita e/ou por calcita e dolomita, apresenta pequenas contaminações de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e, coloração amarelada ou acinzentada;

- que o comportamento mecânico dos corpos-de-prova de EVA contendo resíduo é muito semelhante ao dos corpos-de-prova contendo calcário comercial como carga, sendo observada tensões máximas, tenacidade e dureza semelhantes;

- o “teor de reticulado + carga mineral” foi inferior nos corpos de EVA contendo resíduo, indicando que o teor de resíduo nesses materiais foi inferior ao de material comercial;

- o resíduo apresenta um comportamento de aglomeração mais acentuado que o carbonato comercial, o que fez com que os corpos-de-prova de EVA apresentassem

heterogeneidades macroscópicas, o que indica que o resíduo precisa ser melhor acondicionado e seco antes do uso;

- que os resíduos apresentam características físicas e químicas e desempenho como carga semelhantes a dos carbonatos comerciais usados como carga em EVA, no entanto apresenta o inconveniente de sua coloração, que pode comprometer sua aplicação em determinados materiais por alterar a coloração do produto final.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Encontram-se, abaixo relacionadas, algumas perspectivas de estudos futuros, que se propõem como extensão deste trabalho de dissertação.

- Desenvolver técnicas e procedimentos para a padronização e melhoria da qualidade da pedra produzida, resultando uma inovação tecnológica e agregando valor ao produto.

- Estudar novos produtos que viabilizem parte dos rejeitos para uso como revestimento para a construção civil – “mosaico”, “cubeto” ou “filete” compondo painéis – unindo-os através de polímeros.

- Desenvolver técnicas e procedimentos para o armazenamento e manejo adequado do rejeito, modificando o quadro atual dos impactos ambientais no Cariri Cearense.

- Estudar novas tecnologias e abordagens de reciclagem do resíduo da extração e beneficiamento da Pedra Cariri, visando ampliar seu potencial de reaproveitamento. Dentre essas possibilidades tem-se, sua utilização para a produção de cerâmicas, tintas, ração animal, argamassas, e como carga mineral em outras matrizes poliméricas.

- Difundir os resultados obtidos de modo a estimular a re-utilização do resíduo como uma matéria-prima alternativa, possibilitando a geração de emprego e renda e beneficiando empresas calçadistas da região, com a redução de custos para aquisição de matérias-primas.

- Buscar o financiamento e apoio junto aos órgãos de fomento e Governo Federal e Estadual recursos para instalação de uma planta de moagem e classificação do rejeito.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABRO- Associação Brasileira de Rochas Ornamentais- disponível em: <[http://www.abirochas.com.br/rochas\\_ornamentais\\_01.php](http://www.abirochas.com.br/rochas_ornamentais_01.php)>. Acesso em: 04 de janeiro de 2008.
- ALICIA Larena, Marcelo A. Villar. Optical properties of CaCO<sub>3</sub>-filled poly(ethylene-co-vinyl acetate) films. *Optical Materials* 17 (2001) 437-442.
- ASSINE, Mario L. ; Análise Estratigráfica da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil - *Revista Brasileira de Geociências* 22(3):289-300, Setembro de 1992
- BASEGIO, T. et al. Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 2251-2259, 2002.
- BASEGIO, T. et al. Electrostatic painting residues as an alternative raw material for red clay industry. *Waste Management and Research*, v. 24, p. 537-544, 2006.
- BERTHOU, P-Y; VIANA, M.S.; CAMPOS. D. DE A. 1990. Coupe de la formation Santana dans le secteur de "Pedra Branca" (Santana do Cariri) Bassin d'Araripe, NE du Brésil). Contribution a l'étude de la sédimentologie et des paleoenvironnements. In: *Simpósio sobre a bacia do Araripe e bacias interiores do Nordeste*. 1. Crato, 1990. Atlas. Crato, DNPM, p. 173-189.
- BEURLEN, K. 1971. Novos equinóides do Cretáceo do Nordeste do Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 389 (3/4): 455-467
- BIDONE, F. R. A.; Povinelli, J. *Conceitos básicos de resíduos sólidos*. São Carlos: EESC-USP, 1999, 124p.
- BRAGANÇA, S. R. et al. Recycling of iron foundry sand and glass waste as raw material for production of whiteware. *Waste Management and Research*, v. 24, p. 60-66, 2006.
- BRITO-Neves, B.B., 1990. A Bacia do Araripe no Contexto Geotectônico Regional. In: *1º Simpósio Sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste*. Crato, Atas, DNPM/PICG/CPGA/SBP-NF,
- BRUNO, A.Napolitano et al. Compósito de borracha natural ou policloropreno e celulose II. Influência do tamanho da partícula. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia* año / vol. 14, número 004 – Associação Brasileira de Polímeros – São Carlos, Brasil, p. 223 – 229, 2004

CAMPOS, M. et al. Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 811-819, 2004.

CATARINO, L. et al. Ceramic products obtained from rock wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143–144, p. 843-845, 2003.

CAVALCANTI, V.M.M & VIANA, M.S.S. Localidades e Conteúdo Fossilífero da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. In: Congresso brasileiro de Geologia. Natal, 1990. Anais. Natal, Sociedade Brasileira de Geologia. Núcleo Nordeste, p. 476-489, 1990.

CHAGAS, L.A.C. Correção de Solos: Equilíbrio e Melhoria do sistema Solo Planta.

Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2005

Disponível em <[www.catuberlandia.com.br/experimentos0607/Correcao%20de%20](http://www.catuberlandia.com.br/experimentos0607/Correcao%20de%20Solos.pdf)

[Solos.pdf](http://www.catuberlandia.com.br/experimentos0607/Correcao%20de%20Solos.pdf)>

CIMINELLI Renato R. - Desempenho Funcional dos Minerais Industriais: Desafios tecnológicos, ferramenta de marketing e estratégia de valorização - Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2005

CHEILA G. Mothé, Maria Inês B. Tavares, Study of recycling and biodegradability of ethylene- co-vinyl acetate reject by thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability* 57, p.183-186, 1997.

DNPM - 10º Distrito Departamento Nacional de Produção Mineral – Programa Nacional de Estudos dos Distritos Mineiros Distrito mineiro da Chapada do Araripe, Estado do Ceará. Fortaleza: DNPM. 10º Distrito, 2004.

ENBRI, Development of a Framework for Environmental Assessment of Building Materials and Components (ENBRI Proposal to European Community Brite-Euram Program). Mimeo, 25 March, 1994.

FERNANDES, B. L.; Domingues, A. J. Mechanical characterization of recycled polypropylene for automotive industry. *Polímeros*, v. 17, p. 85-87, 2007.

FRAZÃO, E.B.; Farjallat, J.E.S. 1996. Proposta de especificação para rochas silicáticas de revestimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA, 8., 1996, Rio de Janeiro. Anais ... Rio de Janeiro: ABGE. v.1, p. 369-380.

GIOVANNI Chaves Staela, Marisa Cristina Guimarães Rochab, Sônia Maria Cabral de Menezes, José Roberto Morais d'Almeidad, Naira Machado da Silva Ruiz, Analysis of

the Mechanical Properties and Characterization by Solid State  $^{13}\text{C}$  NMR of Recycled EVA Copolymer/Silica Composites, *Materials Research*, Vol. 8, No. 3, 269-273, 2005

HERNÁNDEZ-Crespo, M. S.; Rincón, J. Ma. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics International*, v. 27, p. 713-720, 2001.

*Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2349-2356, 2004.

LIMA, M. R. - *Palinologia da Formação Santana (Cretáceo do Nordeste do Brasil.)* São Paulo, 335 p. (Tese de Doutorado, USP/Instituto de Ciências. Inédito), 1978.

LIMA, M. R.- *Comercialização de Fósseis no Brasil: Prós e Contras.* In: *Simpósio sobre a bacia do Araripe e bacias interiores do Nordeste*, 1, Crato/CE, 1990. *Atas. Crato*. P.37-40, 1990.

MARCIA G. Oliveira, Marcelo H. Virgolino, Ana C. O. Gomes, Bluma G. Soares, Viviane X. Moreira, *Caracterização das Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Composições de Borracha Natural com Resíduo de EVA*, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 5, p. 301-306, 2004

MARTILL, D. M. - *Fossils of The Santana and Crato Formations, Brazil, Field Guides to Fossils*, nº X. *Palaeontological Association*, London, p. 159,1993.

MENEZES, R. R. et al. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p. 1149-1158, 2005.

MENEZES, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Matéria*, v. 12, n. 1, p. 226-236, 2007.

MENEZES, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MENEZES, R. R. et al. Recycling of granite industry waste from the northeast region of Brazil. *Environmental Management and Health*, v. 13, p. 134-11141, 2002.

MENEZES, R. R. et al. Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica*, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.

MONTEIRO, S.N.; Peçanha, L.A.; Vieira, C.M.F., *Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations.*

MOREIRA, J. M. S.; Manhães, J. P. V. T.; Holanda, J. N. F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 51, n. 319, 180-186, 2005.

MOREIRA, J. M. S.; Freire, M. N.; Holanda, J. N. F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 49, n. 312, p. 262-267, 2004.

MYMRIN, V. A.; Ponte, H. A.; Impinnisi, P. R. Potential application of acid jarosite wastes as the main component of construction materials. *Construction and Building Materials*, v. 19, p. 141-146, 2005..

NOLASCO, Sobrinho, P. J.; Tenório, J. A. S. R. Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 57, p. 121-127, 2004.

OLGUN, Y. et al. Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste, *Ceramics International*, v. 31, p. 153-155, 2005.

OLIVEIRA, L. B.; Rosa, L. P. Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits. *Energy Policy*, v. 31, p. 1481-1491, 2003.

OLIVEIRA, G. E.; Holanda, J. N. F. Use of mix of clay/solid waste from steel works for civil construction materials. *Waste Management and Research*, v. 24, p. 358-363, 2004.

Paint & Pintura - Edição 117 - Cargas Minerais e Slurry, 2007, disponível em < [http://www.paintshow.com.br/paintpintura/edicao117\\_cargas.asp](http://www.paintshow.com.br/paintpintura/edicao117_cargas.asp)>

PINATTIA, D. G. et al. Incorporation of the ash from cellulignin into vitrified ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p.1135-1141, 2006.

PONTE, F.C. & APPI, C. J. 1990. Proposta de revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe. In: Congresso Brasileiro Geologia, 36, Natal, 1990, Anais... Natal, SBG. v. 1, p. 211-226.

PONTE, F.C. - Origem e evolução das pequenas bacias cretácicas do interior do nordeste do Brasil. In: Simpósio sobre as bacias cretácicas brasileiras, 2, Rio Claro. Resumos Expandidos... Rio Claro, Unesp/Igce. p. 81-84, 1992.

RAUPP-Pereira, F. et al.-Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. *Ceramics International*, v. 32, n. 2, p. 173-179, 2006.

ROSA, D. S.; Guedes, C. G. F. Development of recycling process for industrial residues of polyurethane and the characterization of the products obtained. *Polímeros*, v. 13, p. 64-71, 2003.

SEBRAE – CE disponível em: <[http:// www.verdesmares.com.br](http://www.verdesmares.com.br)> acesso em 07 de janeiro de 2008.

SEGADÃES, A. M.; Carvalho, M. A.; Achar, W. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. *Applied Clay Science*, v. 30, p. 42-52, 2005.

SÖHNEL, O.; Mullin, J. W. Precipitation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, v. 60, n. 2, p. 239-250, 1982.

SOUZA, G. P.; Holanda, J. N. F. Densification behaviour of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies. *Ceramics International*, v. 30, p. 99-104, 2004.

SOUZA, L. P. de F.; Mansur, H. S. Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 145, p. 14-20, 2004.

TEIXEIRA, E. C. et al. Environmental assessment and characterization of residues from coal processing and steel industry activities. *Fuel*, v. 78, p. 1161-1169, 1999.

TULYAGANOV, D. U. et al. Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common materials and recycled Al-rich anodizing sludge. *Journal of Materials Syntheses and Processing*, v. 10, n. 6, p. 311-318, 2002.

VARGAS, E. Ramires et al; Degradation effects on the rheological and mechanical properties of multi-extruded blends of impact-modified polypropylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). *Polymer Degradation and Stability*, p. 301-307, 2004.

VIDAL, F. W. H; Padilha M. W. M. A industria extrativa da pedra cariri no estado do Ceará. In: *Anais do IV Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste*. p. 199-210, Ceará, 2003.

VIDAL, F. W. H.; Padilha, M. W. M.; Oliveira, R. R. Aspectos do Aproveitamento dos Rejeitos da Pedra Cariri. Centro de tecnologia Mineral. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-013-00.pdf>. Acesso em 04 de janeiro de 2008.

VIEIRA, C. M. F. et al. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineer A*, v. 373, p. 115-121, 2004.



VIVIANE X. Moreira, Bluma G. Soares, Avaliação da Incorporação de Resíduo de Poli(Etilenoco-Acetato de Vinila) em Borracha Nitrílica, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 54-63, 2003

ZATTERA, J. Ademir, Bianchi Otávio, Zeni Mara, Ferreira A. Carlos, Caracterização de resíduos de copolímeros de Etileno Acetato de Vinila – EVA. Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 1, p. 73-78, 2005.