



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102013018881-6 A2

(22) Data do Depósito: 24/07/2013

(43) Data da Publicação: 23/08/2016



* B R 1 0 2 0 1 3 0 1 8 8 8 1 A

(54) **Título:** PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE PAPEL POLIMÉRICO

(51) **Int. Cl.:** B29C 47/00

(73) **Titular(es):** INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA - INT, CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (CETEM)

(72) **Inventor(es):** MARCIA GOMES DE OLIVEIRA, ROBERTO CARLOS DA CONCEIÇÃO RIBEIRO, MARCELI NASCIMENTO DA CONCEIÇÃO

(57) **Resumo:** PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE PAPEL POLIMÉRICO. A presente invenção se refere a um processo para produção de papel polimérico a partir de uma composição formada com polipropileno e/ou polietileno e resíduos oriundos da lavra e beneficiamento de mármore e calcários ornamentais. Esses resíduos são responsáveis por graves problemas ambientais, mas apresentam granulometria ultrafina e baixos teores de sílica, caracterizando-o com elevado potencial para aplicação como carga mineral. Dessa forma, puderam ser processados compósitos constituídos de termoplástico e resíduo, tendo sido incorporado em até 40%, em massa. Os resultados dos ensaios nos compósitos indicaram elevadas resistências, mecânica e de alterabilidade, aceitação a tintas e grafite, além de baixa absorção de água, mostrando-se adequados para impressão de documentos e certidões, geração de livros didáticos, dentre outros.

Pedido de Patente de Invenção para “PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE PAPEL POLIMÉRICO”

Campo da Invenção

[001] A presente invenção se refere a um processo para produção de papel polimérico a partir de uma composição formada com polipropileno e/ou polietileno e resíduos oriundos da lavra e beneficiamento de rochas ornamentais (mármore e calcários), que contêm além de carbonato de cálcio, mineral em maior proporção nessas rochas - superior a 70% em massa - cal, granalha e limalhas de ferro entre outros, que são insumos utilizados no corte das rochas.

Fundamentos da Invenção

[002] O papel celulósico apresenta elevada probabilidade de causar danos ao meio ambiente, considerando a grande manipulação de produtos químicos e a utilização de árvores, principal matéria prima, no seu processo produtivo.

[003] O papel sintético, diferentemente do papel de celulose, não tem sua matéria prima em recursos naturais, o mesmo é constituído por polímeros, em geral poliolefinas.

[004] Desta forma o papel sintético apresenta-se como uma boa alternativa para a substituição do papel celulósico, em função do mesmo poder ser constituído de resíduo polimérico, além de ser passível de reciclagem, quando proveniente de polímero virgem. No entanto, o desenvolvimento de sua tecnologia em relação às propriedades de aderência a tintas, que apresentam como solvente a água, deve ser aprimorada.

[005] Devido ao aumento da pressão para a resolução dos problemas ambientais, propostas de solução por parte dos órgãos governamentais vêm ocorrendo em três frentes:

- no mercado, através da exigência de produtos que não agridam o

meio ambiente;

- nos processos de produção, pelo uso de tecnologias limpas e/ou pela redução de produtos considerados como nocivos à saúde;
- e no suprimento de matérias-primas, pela campanha crescente para a ampliação do uso de aparas de papel reciclado como suprimento de fibras.

[006] O beneficiamento de rochas ornamentais no Brasil tem configurado uma composição final de resíduo formada substancialmente de pó de rocha, água, cal e materiais abrasivos, como limalhas de ferro e granalha, que são responsáveis por graves problemas ambientais, como por exemplo, assoreamento de rios, poluição visual, além de problemas respiratórios devido a presença de material particulado. No entanto, os mesmos apresentam granulometria ultrafina e baixos teores de sílica, tornando-os potencialmente interessantes para aplicação como carga mineral.

[007] Os principais produtores e exportadores mundiais de rochas ornamentais são: China, Índia, Itália, Brasil, Irã, Turquia e Espanha. Segundo a ABIROCHAS (2009), o Brasil é o sexto produtor mundial de rochas ornamentais, com produção anual de cerca de oito milhões de toneladas, o parque industrial brasileiro é constituído de aproximadamente 1.600 teares de lâminas convencionais. O Brasil está entre os maiores extratores de recursos minerais, como por exemplo, os mármore e calcários para uso ornamental. No tocante à produção nacional, os estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Bahia são responsáveis por 90% da produção nacional. Atrelada a essa produção observa-se a geração de uma quantidade significativa de resíduos grosseiros (casqueiros e sobras de chapas e ladrilhos) e de resíduos finos na forma de lama, geralmente composta por água, pó de rocha e abrasivo (granalha e limalhas). Apesar do alto aproveitamento de tais recursos, as técnicas atuais de lavra e extração ainda produzem quantidade apreciável de resíduo mineral sem

valor comercial que justifique, do ponto de vista econômico, ser reconduzido para um processo produtivo.

[008] Segundo Matta – Indústria de Rochas Ornamentais Rejeitos x Produção Limpa. Bahia: Departamento Nacional de Produção Mineral – BNPM/BA. Salvador, 2003 – a produção anual de cerca de 3 milhões de toneladas de rocha implica na remoção de pelo menos 7 milhões de toneladas de material em forma de resíduo.

[009] Após a evaporação da água, o pó resultante se espalha, contaminando o ar e os recursos hídricos, sendo em alguns casos canalizados diretamente para os rios e lagos, ou são acumulados nas serrarias e pedrarias. No caso de lançamento direto nos rios há problemas no fluxo hídrico, assoreamento, desoxigenação, turbidez e destruição das condições biológicas naturais da região. No que tange à correta disposição em aterros são encontrados problemas ligados ao correto acondicionamento e espaço físico, além do custo dessas operações.

[0010] A crescente preocupação com o meio ambiente e a busca por formas menos agressivas de exploração e uso dos recursos naturais em todo o mundo torna ainda mais necessária a busca por uma destinação apropriada para os resíduos dessa exploração e pela racionalização dos processos e meios de exploração e produção. Neste sentido a utilização desse tipo de resíduo, contendo materiais indesejáveis como a granalha, limalha de ferro, cal, dentre outros, como carga mineral em compostos poliméricos (composições de termoplásticos, borrachas e termofixos) pode ser uma alternativa viável técnica e economicamente de reaproveitar os resíduos de rochas ornamentais, agregando valor e reduzindo o impacto ambiental. A principal vantagem está relacionada ao fato que não ocorrem reações adversas dos constituintes indesejáveis do resíduo, como a cal, a granalha e as limalhas, permitindo a boa interação entre o mineral, que corresponde a boa parcela do resíduo, e o termoplástico.

Estado da Técnica

[0011] É possível encontrar na literatura documentos a respeito da fabricação de papel sintético a partir de polímeros, tais como: polietileno, polipropileno, poliéster e poliestireno, bem como a mistura desses. Há variáveis quanto ao número de camadas, o tipo de orientação, o tratamento da superfície e a utilização de polímeros virgens e reciclados, porém os aditivos empregados na matriz polimérica, via de regra, são carbonato de cálcio, em teores de até 30%, óxido de titânio, em teores de até 12%, e agente antiestático, em teores de até 3%. Desta forma, é interessante a inserção do resíduo de rochas ornamentais ricos em cálcio, como por exemplo, os mármore e os calcários, em substituição ao carbonato de cálcio industrial. Obviamente, este resíduo agrega outros componentes como granalha e limalha de ferro, que de alguma forma podem interferir nas características óticas e de printabilidade do papel sintético obtido com tal material.

[0012] Cabe ressaltar que nos documentos encontrados nas bases de patentes e de artigos científicos não há menção ao uso de resíduos de rochas ornamentais ou qualquer outro tipo de resíduo que contenha em sua composição majoritariamente o carbonato de cálcio.

[0013] Os documentos de patente EP0605938A1, EP0685331A1, WO95/16575, EP076730A2 abordam a obtenção de papel sintético utilizando como base polimérica poliolefinas e como aditivo inorgânico o carbonato de cálcio. Em todos os casos são obtidos filmes multicamadas, ou seja, primeiro é feita uma camada mãe e depois são depositadas camadas adicionais com composições diferentes.

[0014] Os filmes mono ou multicamadas podem ser orientados uni ou biaxialmente conforme relatado nos documentos EP0685331A1, US552011A, WO95/16575, EP0773094A1, EP0796730A2, US5552011 e US6083443. A orientação é importante na criação de microvazios que

contribuem de maneira positiva para a questão da printabilidade, ou seja, da adesão da tinta ao papel.

[0015] A base polimérica para a obtenção de papel sintético pode ser uma mistura de dois ou três polímeros, ou ainda as camadas dos filmes multicamadas podem ter composições diferentes conforme abordado nos documentos PI0701443-0A2, PI0003402-9B1, EP07953399A1 e EP0605938. Sendo muito comum o uso de poliésteres ou poliestireno em conjunto com polipropileno. A função dos primeiros é aumentar a opacidade e também contribuir para a questão da printabilidade.

[0016] A natureza dos polímeros empregados na base polimérica, virgem ou reciclados, é, no último caso, uma alternativa de consumo ao passivo ambiental oriundo principalmente de sacos plásticos e embalagens alimentícias e de bebidas é abordada no documento PI0701443-0A2.

[0017] Os aditivos inorgânicos usualmente empregados são o carbonato de cálcio e o óxido de titânio, sendo que o segundo tem como principal função o branqueamento do filme polimérico. Já o carbonato de cálcio confere estabilidade dimensional e rugosidade à superfície, além de ser sítio nucleador para a formação de microvazios na interface carga-polímero. Há relatos do uso de terra diatomácea e sílica como partículas de enchimento em substituição ao carbonato de cálcio, conforme relatado nos documentos PI9106602 e EP0605938.

[0018] O emprego de tratamentos superficiais na superfície dos filmes poliméricos, principalmente multicamadas, como por exemplo, o tratamento corona é abordado no documento WO95/16575, cujo principal objetivo é alterar a rugosidade superficial, melhorando a adesão da tinta ao papel polimérico.

[0019] Apesar dos ensinamentos correlatos, a invenção agora proposta emprega partículas de enchimento (carga) oriundas do resíduo da lavra e beneficiamento de rochas ornamentais rico em cálcio e com

quantidades razoáveis de granalha e limalha de ferro, obtendo um produto de composição heterofásica completamente diverso.

Sumário da Invenção

[0020] Em um primeiro aspecto a presente invenção refere-se à produção de papel polimérico a partir de uma composição formada com polipropileno e/ou polietileno e resíduos oriundos da lavra e beneficiamento de rochas ornamentais, que contém uma série de outros elementos, como cal, granalha, limalhas de ferro, entre outros.

[0021] O processo para produção do papel polimérico compreende três etapas:

- a) moagem e classificação, que por sua vez compreende uma etapa de tratamento mecânico em que o resíduo de rochas ornamentais é seco, desagregado e peneirado de forma a obter frações com tamanho de partícula adequado;
- b) pré-mistura do resíduo de rochas ornamentais moído, um agente oxidante e grãos do termoplástico em homogenizador rotatório;
- c) processamento da mistura por meio de extrusão em máquina com dupla rosca.

[0022] Em um segundo aspecto, com a proposta da invenção resolve-se a problemática da disposição desses resíduos e também são gerados materiais poliméricos com custo reduzido, pois utiliza materiais de baixíssimo custo, principalmente em termos de resíduos de rochas ornamentais, que são considerados um grave problema ambiental para o setor.

Descrição Detalhada da Invenção

[0023] Para que a invenção possa ser melhor compreendida e avaliada, sua descrição detalhada será feita a seguir.

[0024] A presente invenção se refere a uma composição e processo

para produção de papel polimérico formado com polipropileno e/ou polietileno e resíduos oriundos da lavra e beneficiamento de rochas ornamentais. Esses resíduos são responsáveis por graves problemas ambientais, mas apresentam granulometria ultrafina e baixos teores de sílica, com elevado potencial para aplicação como carga mineral.

[0025] Ao serem aplicados resíduos gerados na lavra e no beneficiamento das rochas ornamentais, que contém uma série de outros elementos, como cal, granalha, limalhas de ferro, entre outros, na geração do papel polimérico é assegurado que a aplicação do resíduo, que é rico em minerais de interesse, também apresenta esses elementos que não causam problemas ao produto final e que proporcionam uma redução o custo em relação ao emprego de cargas de carbonatos de cálcio e talco puros produzidos industrialmente com esta finalidade.

TABELA 1

Id.	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Perda ao fogo (%)
Calcário APODI	54,70	0,36	0,24	0,72	43,70
Calcário RN Cinza	48,70	5,80	0,54	2,20	42,00
Calcário RN Branco	30,20	22,30	0,30	0,68	46,30
Mármore Bege Bahia	46,50	6,10	0,41	4,50	42,20

[0026] A Tabela 1 acima apresenta a composição química de alguns resíduos avaliados de rochas ornamentais obtidos por fluorescência de raios-X a partir do material calcinado.

[0027] O processo para produção do filme polimérico, efetivamente o papel polimérico ou papel sintético, basicamente compreende três etapas:

- a) moagem e classificação, que por sua vez compreende uma etapa de tratamento mecânico em que o resíduo de rochas ornamentais é seco, desagregado e peneirado de forma a

- obter frações com tamanho de partícula até 0,150 mm;
- b) pré-mistura do resíduo de rochas ornamentais, de um agente oxidante fenólico e dos grãos do termoplástico em homogenizador rotatório por um período de 16 a 24 horas à temperatura ambiente;
 - c) processamento da mistura por meio de extrusão em máquina com dupla rosca, utilizando-se uma velocidade entre 150 e 200 rpm, com zonas de temperaturas compreendidas entre 165°C e 230°C.

[0028] O objetivo principal do invento é a obtenção de um filme polimérico, utilizando-se processo alternativo à fabricação do papel celulósico e também reaproveitar resíduos de rochas ornamentais como partículas de enchimento na formulação. É viável também o uso de polipropileno e polietileno de alta densidade pós-consumo (reciclado) em substituição parcial ou total ao material virgem na base polimérica do papel sintético.

[0029] Assim, primeiramente o resíduo de rochas ornamentais é seco, desagregado e peneirado de forma a obter frações com tamanho de partícula até 0,150 mm. A seguir é realizada a pré-mistura do resíduo moído, com um agente oxidante, selecionado da classe dos compostos fenólicos estericamente impedidos, e dos grãos do material termoplástico em homogenizador rotatório por um período de 16 a 24 horas à temperatura ambiente.

[0030] O material termoplástico utilizado é selecionado entre polipropileno ou polietileno de alta densidade. Os teores percentuais, em massa, de resíduo de rochas ornamentais, adicionados à matriz do termoplástico variam desde 5 a 40% em massa e o agente oxidante é adicionado em teores que variam de 0 a 2% em massa.

[0031] O processamento da mistura é realizado por meio de extrusão

em máquina com dupla rosca, utilizando-se uma velocidade entre 150 e 200rpm, com zonas de temperaturas compreendidas entre 165°C e 230°C. Acoplada à extrusora, utiliza-se uma matriz, que pode ser plana ou anelar, com sistema de refrigeração e uma calandra com velocidade variável, entre 10 e 40rpm, para resfriar uniformemente e puxar o filme polimérico monocamada formado.

[0032] Dessa forma, puderam ser processados filmes monocamada de papéis poliméricos constituídos de polipropileno e/ou polietileno e o resíduo como carga, tendo sido incorporado em até 40%, em massa.

[0033] As variáveis que afetam cada etapa do processo são: o tipo e o teor do resíduo de rochas ornamentais, a temperatura e a velocidade de extrusão, além da abertura da matriz plana e da velocidade da calandra para obtenção de um filme plano.

[0034] O filme polimérico obtido possui resistência mecânica superior ao papel celulósico, resistência ao intemperismo e boa receptividade a tinta. Os resultados dos ensaios indicaram adequada resistência mecânica e também ao intemperismo, baixa absorção de água, aceptividade à tinta e ao grafite. Dessa forma, a aplicação deste material mostra-se apropriada para a impressão de documentos, livros didáticos, certidões, diplomas, etc., uma vez que se trata de um material nobre de alta resistência mecânica e baixa absorção de água.

Exemplos da Invenção

[0035] A presente invenção irá proporcionar a seguir uma descrição exemplificativa e não limitativa da invenção. Apesar de ser descrita em termos de uma modalidade exemplificativa, certas modificações e variações se tornarão aparentes a partir da descrição a seguir e, portanto, tais modificações e variações estão compreendidas no escopo presentemente reivindicado.

[0036] **Exemplo 1:** Material de polietileno de alta densidade com

resíduo de calcários ornamentais oriundo do Rio Grande do Norte e do Ceará. O polietileno de alta densidade (PEAD), copolímero, utilizado como matriz possui índice de fluidez igual a 5,5 g/10 min. A primeira etapa de preparação consiste na secagem dos componentes em estufa com circulação forçada de ar a 80°C por 16 horas. Em seguida é feita uma pré-mistura mecânica à temperatura ambiente por 24 horas, com a seguinte composição PEAD/Resíduo Calcário/Agente oxidante igual a 100/40/1. Após o término desta etapa a pré-mistura é transferida para o funil de alimentação da extrusora dupla rosca e processada a uma velocidade na faixa de 150 a 200 rpm, mais preferivelmente a 180 rpm, com perfil de temperatura variante de 140°C a 170°C. A fita formada na matriz é puxada por uma calandra com velocidade de rotação entre 10 e 40 rpm, mais preferivelmente 20 rpm, seguindo para uma bobina. Os filmes obtidos foram avaliados quanto à coloração e a morfologia com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, para a verificação do surgimento de microvazios.

[0037] **Exemplo 2:** Material de polipropileno com resíduo de mármore ou calcários ornamentais. O polipropileno, homopolímero, utilizado como matriz possui índice de fluidez igual a 11,0 g/10 min. A Tabela 2 abaixo apresenta um resumo das formulações empregadas.

TABELA 2

Massa de PP (g)	Tipo de resíduo de rochas ornamentais	Massa de resíduo (g)	Módulo longitudinal (GPa)
400	Calcário APODI	40	3,2±0,2
	Calcário RN Cinza		3,2±0,1
	Calcário RN Branco		3,1±0,1
	Mármore Bege Bahia		3,3±0,2

De acordo com o processo da invenção, a primeira etapa de preparação

consiste na secagem dos componentes em estufa com circulação forçada de ar a 80°C por 16 horas. Em seguida é feita uma pré-mistura mecânica à temperatura ambiente por 24 horas. Neste exemplo foi utilizada a seguinte composição: PP/Resíduo/Agente oxidante igual a 100/11/1. Após o término desta etapa a pré-mistura é transferida para o funil de alimentação da extrusora de dupla rosca e processada a uma velocidade na faixa de 150 a 200 rpm, mais preferivelmente a 180 rpm, com perfil de temperatura variante de 165°C a 230°C. A fita formada na matriz é puxada por uma calandra com velocidade de rotação entre 10 e 40 rpm, mais preferivelmente 20 rpm, seguindo para uma bobina. Os corpos de prova para realização dos ensaios de tração segundo a norma ASTM D-638 tipo V, foram estampados no filme polimérico e ensaiados no sentido longitudinal de tracionamento do filme pela calandra. O módulo de tração longitudinal obtido com as diferentes amostras é apresentado na Tabela 2 em conjunto com a composição que lhe corresponde.

REIVINDICAÇÕES

1.- PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE PAPEL POLIMÉRICO **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

- a) moagem e classificação, que por sua vez compreende uma etapa de tratamento mecânico em que o resíduo de rochas ornamentais rico em cálcio é seco, desagregado e peneirado de forma a obter frações com tamanho de partícula até 0,150 mm;
- b) pré-mistura do resíduo de rochas ornamentais, de um agente oxidante fenólico e dos grãos do termoplástico em homogenizador rotatório por um período de 16 a 24 horas à temperatura ambiente;
- c) processamento da mistura por meio de extrusão em máquina com dupla rosca, utilizando-se uma velocidade entre 150 e 200 rpm, com zonas de temperaturas compreendidas entre 165°C e 230°C.

2.- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** os resíduos de rochas ornamentais serem selecionados entre resíduo da lavra e beneficiamento de rochas ornamentais rico em cálcio e com quantidades razoáveis de granalha e limalha de ferro, cal, dentre outros, oriundos do nordeste do Brasil, particularmente Rio Grande do Norte e do Ceará (Cariri).

3.- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o material termoplástico ser selecionado entre polipropileno ou polietileno de alta densidade.

4.- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o agente antioxidante ser selecionado da classe dos compostos fenólicos estericamente impedidos

5.- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado por compreender na etapa de processamento zonas de temperaturas que variam entre 165°C e 230°C para processamento de base de polipropileno.

6.- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender na etapa de processamento zonas de temperaturas que variam entre 140°C e 170°C para processamento de base de polietileno.

7.- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender na etapa de processamento o acoplamento de uma matriz, que pode ser plana ou anelar, com sistema de refrigeração e uma calandra, para resfriar uniformemente e puxar o filme polimérico.

8.- COMPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE PAPEL POLIMÉRICO **caracterizada por** compreender resíduo da lavra e beneficiamento de rochas ornamentais ricas em cálcio e com quantidades razoáveis de granalha e limalha de ferro na proporção de 5 a 40% em massa, e de 0,5 a 2% em massa de um agente antioxidante da classe dos fenóis estericamente impedidos, adicionados em uma matriz dos grãos do material polimérico, para serem processados por extrusão.

9.- COMPOSIÇÃO de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada por** dar origem a filmes monocamada de papéis poliméricos constituídos de polipropileno e/ou polietileno e o resíduo da lavra e beneficiamento de rochas ornamentais ricas em cálcio como carga, incorporado em até 40%, em massa.

10.- COMPOSIÇÃO de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada por** os filmes produzidos apresentarem módulo de tração longitudinal na faixa de 3,0 a 3,5.

11.- COMPOSIÇÃO de acordo com a reivindicação 8,

caracterizada por os filmes produzidos apresentarem adequada resistência mecânica e também ao intemperismo, baixa absorção de água, aceptividade à tinta e ao grafite.

RESUMO**Resumo de Pedido de Patente de Invenção para
“PROCESSO E COMPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE
PAPEL POLIMÉRICO”**

A presente invenção se refere a um processo para produção de papel polimérico a partir de uma composição formada com polipropileno e/ou polietileno e resíduos oriundos da lavra e beneficiamento de mármore e calcários ornamentais. Esses resíduos são responsáveis por graves problemas ambientais, mas apresentam granulometria ultrafina e baixos teores de sílica, caracterizando-o com elevado potencial para aplicação como carga mineral. Dessa forma, puderam ser processados compósitos constituídos de termoplástico e resíduo, tendo sido incorporado em até 40%, em massa. Os resultados dos ensaios nos compósitos indicaram elevadas resistências, mecânica e de alterabilidade, aceptividade a tintas e grafite, além de baixa absorção de água, mostrando-se adequados para impressão de documentos e certidões, geração de livros didáticos, dentre outros.