

REAPROVEITAMENTO DE SOLVENTE RESIDUAL NA FABRICAÇÃO DE TINTAS

Gisele Moroni (*), Eloane Malvessi, Tomás Augusto Polidoro

* Universidade de Caxias do Sul, gi.gimoroni@yahoo.com.br

RESUMO

Com uma produção anual de 1,4 bilhões de litros, a indústria brasileira de tintas é uma das principais do mundo, estando entre os cinco maiores mercados mundiais. Como em todo processo industrial são gerados resíduos, sendo um deles o solvente utilizado para limpeza dos equipamentos envolvidos no processo de fabricação. Existem empresas que realizam a reciclagem deste solvente residual, porém o procedimento de reciclagem acarreta custos. O presente trabalho propõe o reaproveitamento deste solvente por uma empresa fabricantes de tintas como matéria-prima, utilizando na substituição parcial (Amostra A, 2,63 % de substituição do tolueno) e total (amostra B, 6,42 % de substituição do tolueno e 4,37 % do aguarrás) na formulação de um primer. As amostras foram produzidas seguindo todas as etapas do processo de fabricação. A avaliação da substituição parcial e total pelo solvente residual nas amostras de primers se deu através do ensaio de propriedades físico-químicas como análise termogravimétrica, e ensaios para determinação da caracterização de tintas como viscosidade, densidade, medida de espessura de tinta seca, dobra em mandril cônico, aderência, teor de sólidos e salt spray. Através destes métodos de avaliação de desempenho das propriedades e características das amostras de primers observou-se provável influência de solventes de taxa de evaporação inferior à dos solventes utilizados na amostra padrão, presentes no solvente residual em alguns resultados. Todos os ensaios propostos para as amostras produzidas com solvente residual também foram realizados em uma amostra padrão de primer onde foi utilizado tolueno e aguarrás como solvente e os resultados confrontados, obtendo alguns resultados aproximados com amostra de primer padrão com 68,97% de não voláteis, amostra de primer A com 65,53% e amostra de primer B com 67,89%, viscosidade diluída de todas amostras de primer, incluindo amostra de primer padrão, variando de 28 a 30 segundos em copo Ford nº 4. O melhor grau de aderência foi verificado para a amostra padrão, seguida pela amostra com substituição parcial de solventes por solvente residual e pela amostra com substituição total de solventes. Foi observado empolamento após 24 horas na amostra com substituição parcial do solvente, na amostra B a partir de 72 horas de ensaio e na amostra padrão a existência de empolamento foi verificada após 336 horas de ensaio de salt spray. O desempenho das amostras de primers produzidas com solvente residual quando comparadas com o desempenho do primer padrão na análise de migração subcutânea foi semelhante, com deslocamento total do revestimento após 504 horas de ensaio.

PALAVRAS-CHAVE: Solvente Residual, Tinta líquida, Reaproveitamento, Propriedades físicas.

INTRODUÇÃO

As tintas têm por finalidade proteger e embelezar as superfícies. Sua utilização, que vai desde a proteção de instalações marítimas até aplicações nas áreas de equipamentos para higiene e iluminação é resultado de décadas de pesquisas e aprimoramentos de suas formulações (FAZENDA, 2009). São dois os tipos de tinta com fins de proteção anticorrosiva: tinta de fundo (primer) e tinta de acabamento. Tintas de fundo são aplicadas diretamente ao substrato, possuem em sua composição os pigmentos anticorrosivos, geralmente foscas e responsáveis pela aderência da demão de tinta subsequente. Tintas de acabamento estão em contato direto com o meio corrosivo, por isso tem a função de conferir resistência química ao revestimento e a cor final por pintura (GENTIL, 2012).

A formulação básica de tintas industriais contém os seguintes compostos:

- resinas – são responsáveis pelas propriedades de aderência, impermeabilidade, flexibilidade, resistência das tintas e o comportamento frente ao meio agressivo e às condições de uso (FAZENDA, 2009);
- pigmentos – tem função, além de promover a coloração, também aumentar o poder de cobertura do filme. Os pigmentos são pós finos, eu podem ser brancos, pretos, coloridos ou incolores, metálicos, anticorrosivos e inertes (GENTIL, 2012);
- aditivos – os aditivos são utilizados durante o processo de produção de tintas, tintas gráficas e plásticos, para otimizar o processo e melhorar a qualidade final dos produtos (BYK, 2008). São adicionados em

pequenas quantidades, da ordem de 0,1 a 2% que atuam desde a estabilidade de estocagem, aplicação até na vida útil das tintas. Os aditivos podem ser dispersantes, umectantes, anti-espumantes, reológicos, catalisadores de cura, entre outros (FAZENDA, 2009);

- solventes – os solventes utilizados em tintas industriais normalmente são compostos orgânicos, 100% voláteis e possuem a função de dissolver a resina, diminuir a viscosidade em tintas, melhorar a aderência e atuar sobre a cura. Em uma tinta são utilizados solventes leves, médios e pesados, tendo por finalidade a evaporação rápida do mais leve para que a tinta fique mais viscosa e evite escorrimentos em superfície vertical, e os solventes mais pesados, para que deixem a película posteriormente para que a tinta possa ter melhor penetração na superfície e melhor alastramento (FAZENDA, 2009).

Do ponto de vista toxicológico os solventes orgânicos são substâncias orgânicas lipossolúveis. Estas substâncias atravessam a barreira hematoencefálica (membrana que protege o sistema nervoso central de substâncias químicas presentes no sangue) com facilidade, produzindo uma alteração no estado de consciência, similar a níveis leves de anestesia. O principal meio de contaminação é por inalação e a segunda via potencial de exposição é a pele (FORSTER et al., 1994). Para proteção dos efeitos tóxicos da evaporação dos solventes, medidas de segurança, tais como uso de equipamentos de proteção individual, ventilação e exaustão de ar são necessárias.

Os efeitos tóxicos dependem da natureza do solvente, da sua concentração, e do tempo de exposição. Dependendo da concentração, sintomas agudos após a exposição são identificados, como a irradiação das membranas mucosas (olhos e trato respiratório), vertigem, náuseas e vômitos; também são observados distúrbios do sistema nervoso central. Intoxicação crônica é inicialmente indetectável, mas pode, posteriormente, produzir danos aos órgãos específicos para a solvente em questão (STOYE; FREITAG, 1998).

Ao longo dos anos, a conscientização ambiental das empresas geradoras de resíduos, emissões e efluentes, e o nível de exigência dos clientes das mesmas no quesito de responsabilidade ambiental, aumentou. Um exemplo de resíduo é a geração de solvente contaminado por empresas fabricantes de tintas. Este solvente é proveniente da limpeza de máquinas e equipamentos e é coletado por empresas que realizam a descontaminação desse material e o recolocam no mercado.

A descontaminação do solvente usado é um processo que utiliza operações com alto custo como a destilação. Os custos de descontaminação são pagos, via de regra, pelas empresas geradoras de resíduos, o que leva à diminuição de sua margem de lucro, uma vez que a acirrada concorrência não permite repassar esta despesa ao cliente. Os processos de separação mais utilizados industrialmente para desidratar solventes orgânicos são a destilação, a extração com solventes, utilização de agentes secantes, a adsorção e processos com membranas (FERREIRA, 2012).

Com a intenção de reduzir a geração de efluentes líquidos - o que acarreta, além do ganho financeiro, o ganho ambiental - foram desenvolvidas duas formulações de primer industrial com a substituição do solvente utilizado para a diluição por solvente oriundo da limpeza de equipamentos utilizados para fabricação de tintas em uma empresa do ramo químico.

METODOLOGIA

A obtenção das amostras seguiu o fluxograma ilustrado pela Figura 1. Todos os estágios do processo de fabricação de são importantes e afetam consideravelmente a produtividade, a concentração do pigmento e outras propriedades no produto final.

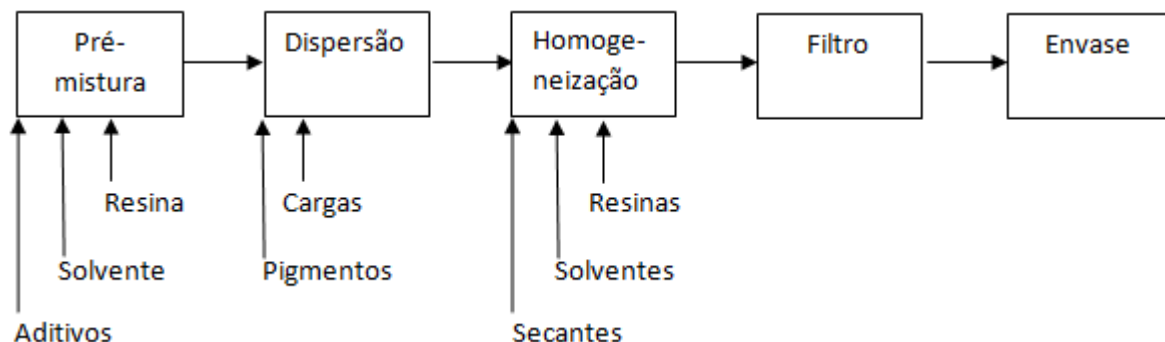


Figura 1: Fluxograma do processo industrial de produção de tintas.

Para a geração das amostras, foi realizada a substituição parcial do solvente por solvente residual. Este material é gerado através do descarte do solvente utilizado para limpeza dos equipamentos. Assim ocorrendo a diluição de tintas compostas por resinas epoxícas, acrílicas e alquídicas fenoladas, sendo desconhecido o percentual de cada resina neste solvente. Todo o solvente descartado é armazenado em tambores, ocorrendo a mistura de todos os descartes. Para a realização deste trabalho foi retirada uma amostra de 5 L de um tambor. Esta amostra possui uma provável composição por solventes como o tolueno, xileno, acetato de etila e álcool etílico (sendo o predomínio do tolueno), que são os solventes utilizados pela empresa geradora do resíduo. Há flutuação na composição do solvente recuperado devido à sazonalidade de produção da indústria.

A produção das amostras obedeceu às etapas do processo descritas na Figura 1. Na pré-mistura, com o auxílio de balança Marte modelo AS5500C e com a formulação definida pela empresa, foram pesadas as matérias-primas como resina, o gel e a lecitina de soja. Foram homogeneizadas em equipamento dispersor produzido por empresa da região, com diâmetro do disco dispersor de 12 cm e do recipiente onde ocorria a homogeneização de 32 cm de diâmetro interno. Após cinco minutos de mistura, foram adicionados sob agitação os talcos e o fosfato de zinco, onde ocorreu a dispersão dos mesmos por 20 minutos.

Decorrido o tempo da dispersão, verificou-se a presença ou não de aglomerados no material através da análise visual de um espalhamento do material em uma lâmina de vidro com o auxílio de um bastão de vidro. Esta análise garante a eficiência da dispersão dos constituintes da tinta sem a necessidade da determinação do número de Reynolds para a base de moagem. Após a análise visual e certificação da ausência de aglomerados, ocorreu a complementação da composição com a adição dos demais itens como resina, gel, secantes, solvente e mais uma vez ocorreu a homogeneização dessa adição durante mais cinco minutos. Na amostra A a complementação foi realizada com tolueno, aguarrás e solvente reutilizado e na amostra B a complementação foi realizada totalmente com solvente residual a Tabela 1 contém a composição das amostras obtidas.

Tabela 1. Composição dos diferentes primers produzidos.

| Amostras | Resina (%) | Aditivos (%) | Cargas (%) | Tolueno (%) | Aguarrás (%) | Solvente residual (%) |
|-----------|------------|--------------|------------|-------------|--------------|-----------------------|
| Padrão | 39,66 | 10,13 | 39,42 | 6,42 | 4,37 | - |
| Amostra A | 39,66 | 10,13 | 39,42 | 3,79 | 4,37 | 2,63 |
| Amostra B | 39,66 | 10,13 | 39,42 | - | - | 10,79 |

A avaliação da substituição parcial e total pelo solvente residual nas amostras de primers se deu através do ensaio de propriedades físico-químicas como massa específica, viscosidade e teor de sólidos, e ensaios para determinação da aderência, resistência à dobra em mandril cônico, e resistência à névoa salina (salt spray). Também foi realizada uma análise econômica da utilização do solvente residual pelo empreendimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas realizadas para viscosidade e massa específica da amostra de primer padrão e das amostras A e B, com substituição parcial e total de solvente residual podem ser consideradas estatisticamente iguais, com valores da ordem de 156 s em copo Ford nº 4 para a viscosidade e 1,3 g/cm³ para massa específica. Tais resultados podem ser visualizados na Tabela 2. A semelhança entre os valores medidos para os parâmetros viscosidade e densidade das amostras A e B, em comparação com o padrão sugerem que a adição do solvente recuperado não interfere nestes parâmetros.

Tabela 2. Resultados das medidas de viscosidade e densidade para as amostras de primers.

| Amostras | Viscosidade (s) | Densidade (g/cm ³) |
|----------------|-----------------|--------------------------------|
| Amostra Padrão | 156 | 1,319 |
| Amostra A | 155 | 1,296 |
| Amostra B | 156 | 1,316 |

No quesito teor de sólidos, observou-se que a amostra B apresentou um maior percentual de sólidos do que a amostra A, pois foi produzida com substituição total do solvente da formulação do primer pelo solvente de reuso. O qual apresentou um teor de sólidos. Na formulação de primer da amostra A essa substituição repre-

senta 0,206% a mais de sólidos, e na amostra B representa 0,847% mais sólidos. A Tabela 3 ilustra esses valores.

Tabela 3. Resultados das medidas de teor de sólidos por massa das amostras.

| Amostra | Sólidos % | Média Sólidos | Desvio Padrão |
|-----------------------|-----------|---------------|---------------|
| P ₁ | 70,30 | | |
| P ₂ | 67,92 | 68,97 | 1,22 |
| P ₃ | 68,68 | | |
| A ₁ | 65,83 | | |
| A ₂ | 71,01 | 65,53 | 5,63 |
| A ₃ | 59,76 | | |
| B ₁ | 68,61 | | |
| B ₂ | 65,82 | 67,89 | 1,81 |
| B ₃ | 69,23 | | |
| Solvente ₁ | 7,60 | | |
| Solvente ₂ | 8,25 | 7,85 | 3,65 |
| Solvente ₃ | 7,71 | | |

A análise comparativa de aderência foi realizada de maneira visual, onde se observou o deslocamento (Figura 2). Sendo o primer padrão classificado como 3B, onde pequenas lascas do revestimento são destacadas ao longo das bordas e nas interseções de cortes, apresentando área afetada de 5 a 15% do reticulado. A amostra A como 2B, sendo a área afetada de 15 a 35% do reticulado e amostra B como 1B, tendo área afetada de 35 a 65% da malha.

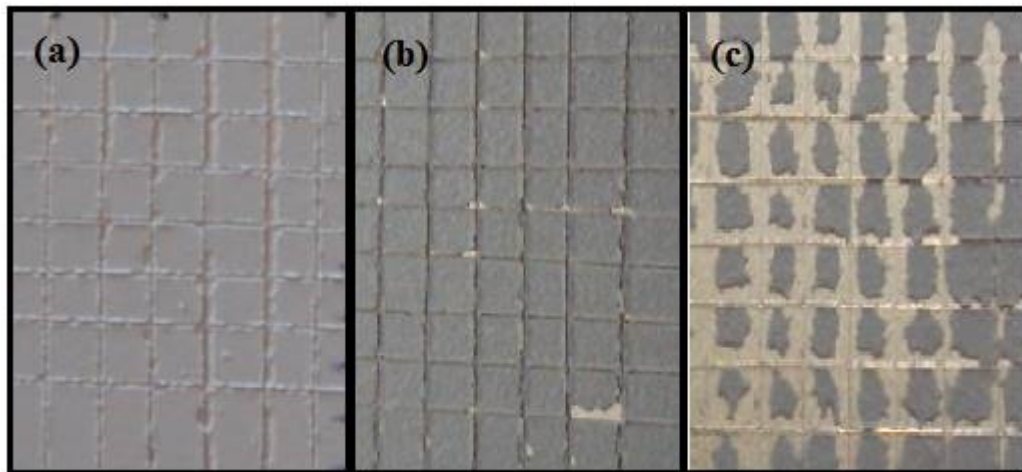


Figura 2: Aspecto visual das amostras após o ensaio de aderência.

Nota: Amostra padrão (a) – primer sem substituição de solventes por solvente residual; Amostra A (b) – primer produzido com substituição parcial de solvente por solvente residual; Amostra B (c) – primer produzido com substituição total de solvente por solvente residual.

Um fator que pode influenciar nestes resultados é o fato de que as chapas metálicas não possuem tratamento superficial como a fosfatização ou lixamento do substrato. Foi realizada apenas a limpeza dessas chapas metálicas com solvente. Como exemplo desse fator de influência, os resultados relatados por Costa et al. (2012) para o ensaio de aderência, cujo resultado pode ser classificado como 5B (arestas dos cortes lisas e sem áreas de deslocamento), estes autores utilizaram a fosfatização como método de tratamento de superfície para diversos acabamentos. Possivelmente utilizando um tratamento superficial no substrato para o ensaio de aderência os resultados seriam mais satisfatórios, tanto para a amostra padrão do primer quanto para as amostras A e B de primer testadas.

A menor aderência da amostra B pode ser explicada pela maior quantidade de solvente de reuso, que pode estar relacionada com a presença de pequenas quantidades de outras resinas, causando uma possível incompatibilidade e afetando a ancoragem do revestimento ao substrato.

A resistência à dobra em mandril cônico, ilustrada na Figura 3 foi avaliada para todas as amostras, podendo-se afirmar que as três amostras testadas apresentaram comportamento semelhante, podendo ser aplicadas em superfícies que sejam submetidas a dobras e alongamentos com boa flexibilidade.

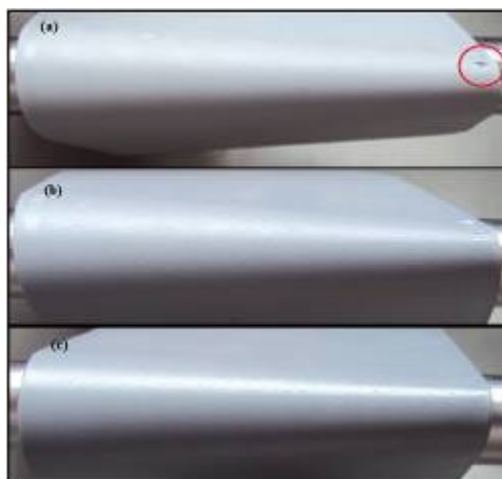


Figura 3: Aspecto visual das diferentes amostras após ensaio de resistência a dobra em mandril cônico.

Nota: Amostra padrão (a) – primer sem substituição de solventes por solvente residual; Amostra A (b) – primer produzido com substituição parcial de solvente por solvente residual; Amostra B (c) – primer produzido com substituição total de solvente por solvente residual.

O teste para resistência ao impacto (Figura 4) foi útil na previsão do desempenho de revestimentos quanto à sua capacidade para resistir rachaduras causadas por impactos. A Figura 19 ilustra os aspectos das amostras após o ensaio de resistência ao impacto reverso. Os testes de resistência foram feitos com o aumento gradativo da força, assim, o padrão apresentou resultado com 0,175Kg.m; amostra A com 0,15Kg.m e amostra B com 0,2Kg.m.

Talvez por não se encontrar plenamente ancorada ao substrato (verificado no ensaio de aderência), o resultado de resistência ao impacto da Amostra B foi maior em comparação as demais amostras, incluindo o padrão. Esta menor ancoragem pode ter causado uma maior flexibilidade ao revestimento aumentando sua capacidade de absorção de impacto.

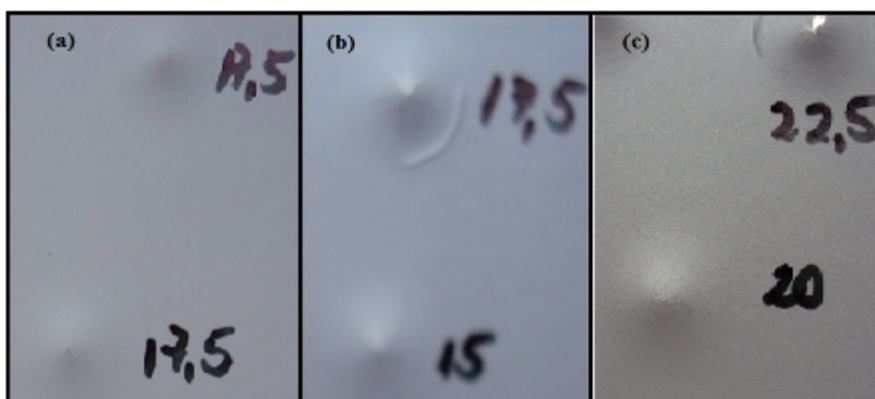


Figura 4: Aspecto visual das amostras após ensaios de resistência ao impacto reverso

Nota: Amostra padrão (a) – primer sem substituição de solventes por solvente residual; Amostra A (b) – primer produzido com substituição parcial de solvente por solvente residual; Amostra B (c) – primer produzido com substituição total de solvente por solvente residual.

No ensaio de névoa salina as amostras apresentaram o deslocamento total do revestimento quando verificada a migração subcutânea. Através do ensaio de destilação fracionada obteve-se a possível composição do solvente de reuso baseado na faixa de destilação dos componentes, o que pode ter influenciado na menor aderência da amostra A e B. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 5

Tabela 5. Resultados do ensaio de névoa salina das amostras.

| Tempo de exposição (Horas) | Amostra padrão | Amostra A | Amostra B |
|----------------------------|---|--|---|
| 24 | Corrosão vermelha | Corrosão vermelha, empolamento grau 8 pouco * | Corrosão vermelha |
| 48 | Corrosão vermelha | Corrosão vermelha, empolamento grau 8 pouco ** | Corrosão vermelha |
| 72 | Sem alteração | Sem alteração | Corrosão vermelha, empolamento grau oito pouco * |
| 96 | Sem alteração | Sem alteração | Corrosão vermelha, empolamento grau seis pouco na mesma peça anterior |
| 168 | Corrosão vermelha | Corrosão vermelha, empolamento grau 8 pouco ** | Corrosão vermelha e empolamento grau seis pouco em todas as peças |
| 192 a 264 | Sem alteração | Sem alteração | Sem alteração |
| 336 | Corrosão vermelha e empolamento grau dois pouco * | Corrosão vermelha, em uma peça empolamento grau quatro médio denso, e em outra peça empolamento dois denso | Corrosão vermelha, empolamento grau seis pouco ** e empolamento grau dois médio * |
| 360 a 408 | Sem alteração | Sem alteração | Sem alteração |
| 432 | Corrosão vermelha e empolamento grau dois pouco * | Corrosão vermelha e empolamento grau dois denso ** | Corrosão vermelha, empolamento grau dois pouco *, empolamento grau seis pouco * e enrugamento onde anteriormente havia empolamento grau dois médio. |
| 504 | Sem alteração | Sem alteração | Sem alteração |

Nota: Amostra padrão (a) – primer sem substituição de solventes por solvente residual; Amostra A (b) – primer produzido com substituição parcial de solvente por solvente residual; Amostra B (c) – primer produzido com substituição total de solvente por solvente residual.

A análise econômica revelou a possibilidade de incremento de 22,83 % nos lucros da empresa com o reaproveitamento dos resíduos, além do ganho ambiental possibilitado pela redução da quantidade de efluentes líquidos perigosos destinados a tratamento.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho permitiu analisar a viabilidade de reaproveitamento do solvente utilizado em limpeza de equipamentos como substituto total ao diluente na composição de primer. Analisando os resultados finais dos ensaios é possível verificar que a amostra tida como padrão não atende como um produto de elevada qualidade, apresentando necessidade de reformulação para ajuste de propriedades.

Os revestimentos produzidos através do reuso de solvente apresentaram em seus testes de caracterização resultados satisfatórios, como no ensaio de viscosidade, densidade e teor de sólidos obtendo valores aproxima-



dados entre amostras A e B com a amostra padrão. No teste de impacto, as amostras apresentaram igual e até superior resistência, com destaque para a amostra B que foi produzida com substituição total do solvente de reuso, que apresentou resistência maior do que a amostra padrão. Com relação ao teste de flexibilidade, as amostras não apresentaram fissuras na avaliação visual.

No teste de aderência observou-se deslocamento em todas as amostras, sendo na amostra B um deslocamento de área maior (1B), na amostra A um deslocamento de área menor (2B) e no padrão um deslocamento de área menos significativo (1B). No ensaio de névoa salina as amostras apresentaram o deslocamento total do revestimento quando verificado a migração subcutânea. Através do ensaio de destilação fracionada obteve-se a possível composição do solvente de reuso baseado na faixa de destilação dos componentes, o que pode ter influenciado na menor aderência da amostra A e B. A análise gravimétrica apresentou uma redução menor em peso das amostras de primer A e B, resultando no aumento do teor de cinzas destas amostras quando comparadas com a amostra padrão do primer.

Sendo assim, o presente trabalho apresenta a possibilidade de reuso do solvente utilizado na limpeza de equipamentos como matéria prima na composição de primers gerando uma maior lucratividade para o empreendedor. No entanto, são necessários estudos complementares para incrementar as propriedades do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Costa, A. N.C. et al. Utilização de pré-tratamento a base de nanotecnologia em linha de pintura da indústria automotiva. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v.9, n.3, p.204-211, 2012.
2. Fazenda, J. M. R. *Tintas: Ciência e Tecnologia*. 4.ed. rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 2009. xxii, 1124 p. ISBN 9788521204749.
3. Gentil, V. *Corrosão: Proteção Catódica*. Rio de Janeiro: Afiliada, 1996.
4. Stoye, D.; Freitas, W.; (editores). *Paints, Coatings and Solvents*. 2.ed. New York: Wiley-VCH, 1998.
5. Ferreira, C. O. *Recuperação e secagem de solventes orgânicos*. 2012. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Portugal . 2012.