

MARCOS DE SOUZA AZEVEDO

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
INCENTIVADOS POR MICRO-ONDAS, PARA PRODUÇÃO DE RESINAS
ALQUÍDICAS COM HIDROLISADO DE PET PÓS-CONSUMO**

SÃO CAETANO DO SUL

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCOS DE SOUZA AZEVEDO

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
INCENTIVADOS POR MICRO-ONDAS, PARA PRODUÇÃO DE RESINAS
ALQUÍDICAS COM HIDROLISADO DE PET PÓS-CONSUMO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, como pré-requisito para obtenção ao título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Jermolovicius

Co-orientador: Prof. Dr. José Thomaz Senise

Linha de pesquisa: Projeto de Processos Químicos

SÃO CAETANO DO SUL

2010

Azevedo, Marcos de Souza

Contribuição ao desenvolvimento de processos químicos incentivados por micro-ondas, para produção de resinas alquídicas com hidrolisado de PET pós-consumo / Marcos de Souza Azevedo. – São Caetano do sul, SP: CEUN-EEM, 2010. 149 p.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação. Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2007

Orientador: Luiz Alberto Jermolovicius

Co-orientador: José Thomaz Senise

1. Hidrólise de PET – Resina Alquídica 2. Micro-ondas – Hidrólise – Resina Alquídica I. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá, II. Título

MARCOS DE SOUZA AZEVEDO

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
INCENTIVADOS POR MICRO-ONDAS, PARA PRODUÇÃO DE RESINAS
ALQUÍDICAS COM HIDROLISADO DE PET PÓS CONSUMO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, como pré-requisito para obtenção ao título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Projeto de Processos Químicos

Banca examinadora:

Prof. Dr. Luiz Alberto Jermolovicius

Orientador

Escola de Engenharia Mauá

Prof. Dr. José Thomaz Senise

Co-orientador

Escola de Engenharia Mauá

Prof. Dr. Guglielmo Taralli

Escola Politécnica da USP

Prof. Dr. Wânderson de Oliveira Assis

Escola de Engenharia Mauá

São Caetano do Sul, julho de 2010

Pensamento:

“A grande questão não é aquilo que nos acontece, mas sim a maneira como reagimos ao que nos acontece.” (autor desconhecido)

Para:

Carmen e Vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me proporcionar todas as condições e oportunidades para chegar até aqui, dando tudo o que possuo e fazendo de mim quem sou.

Agradeço aos meus pais, por me enriquecer com valores morais, éticos e religiosos, além de demonstrar com seus exemplos de vida a importância da honestidade.

Agradeço à minha esposa Carmen, pela compreensão e paciência nos momentos de abandono, para me dedicar a este trabalho.

Agradeço à minha filha Vitória, por me proporcionar momentos de encantamento e desafio.

Agradeço aos vários amigos, os quais nos acompanham nesta trajetória árdua.

Aos amigos do Laboratório de Microondas: Edmilson Renato de Castro, Renata Nascimento e, principalmente, Patrícia Azzi pela imprescindível colaboração na realização dos ensaios.

Agradeço à Sherwin-Williams do Brasil - Divisão Automotiva, pela cessão dos materiais e equipamentos para a realização dos ensaios.

Agradeço à Banca Examinadora, pelos comentários e orientações prestados no Exame de Qualificação.

Agradeço ao meu orientador na área de Microondas, Prof. Dr. José Thomaz Senise pela atenção e transmissão de seus vastos conhecimentos na área de micro-ondas.

Agradeço ao meu orientador na área de Processos Químicos, Prof. Dr. Luiz Alberto Jermolovicius pelo incentivo, atenção e pelos inúmeros momentos de paciência na condução deste trabalho.

RESUMO

O poli (tereftalato de etileno) é um poliéster que conquistou posição de destaque entre os termoplásticos devido as suas propriedades físicas e mecânicas ímpares, que lhe permitem deslocar outros materiais de construção, especialmente o vidro na área de embalagens. O Brasil consumiu 462.000 toneladas de PET para embalagens em 2008, a uma taxa média de crescimento de 7,5% ao ano na última década. Estas embalagens terminam, inadequadamente, como descarte sólido no lixo urbano. Isto traria um grande acúmulo futuro deste material na biosfera do planeta se a molécula do PET não permitisse sua reciclagem química.

A reciclagem química visa alterar a molécula de um resíduo, transformando-o em outras moléculas de interesse industrial, como seus monômeros ou frações poliméricas com menor massa molecular. No caso do PET, esta despolimerização é morosa e por esse motivo deixa de ser interessante do ponto de vista industrial. Entretanto, há uma alternativa para acelerar estas reações, pela irradiação por micro-ondas, a qual, via de regras, acelera estas reações.

O presente trabalho exploratório avaliou a viabilidade técnica do uso de PET parcialmente hidrolisado com o incentivo de micro-ondas, para utilização como matéria prima na produção de resinas alquídicas e sua aplicação em tintas automotivas. Para isto, preparou-se amostras de PET hidrolisado com micro-ondas, em diferentes massas moleculares. Produziram-se resinas alquídicas, e, a partir destas, formulações de esmaltes sintéticos para a repintura de veículos. A análise das características dos produtos obtidos mostra que a utilização de PET nestas resinas e esmaltes é viável, obtendo-se ganhos de qualidade e desempenho finais em ambos os insumos para tintas.

PALAVRAS CHAVES: *reciclagem química, PET, micro-ondas*

ABSTRACT

The poly(ethylene terephthalate) is a polyester that has acquired remarkable position among thermoplastics, due to its unique physical and mechanical properties which allow replacing other construction materials, especially glass in the package field. Brazil consumed 462,000 tons of PET for packages in 2008, at an average growth ratio of 7.5% per year in the last decade. These packages end up, improperly, as a solid waste in the urban garbage. This situation would bring a large future accumulation of this material in the planet's biosphere if the PET molecule would not be possible to be chemically recycled.

Chemical recycling aims to modify wastes' molecules, transforming them in other molecules of industrial interest, such as their monomers or polymeric fractions with lower molecular weight. In PET case, this depolymerization is very slow and, due to this, becomes less interesting from an industrial stand point. However, there is an alternative to accelerate these reactions by microwave irradiations, which usually make them faster.

The present exploratory work, evaluated the feasibility of using PET partially hydrolyzed with microwaves, to be used as raw material in the alkyd resins production and its application in automotive paints. In order to comply with this purpose, samples of PET hydrolyzed with microwaves were prepared with different molecular weights. Alkyd resins were produced, and, from these, formulas of alkyd enamels for car refinish. The analysis of the characteristics of the products obtained showed the use of PET in these resins and enamels is feasible, obtaining quality and final performance gains for both supplies for paints.

KEY WORDS: *chemical recycling, PET, microwaves*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVO.....	21
3. JUSTIFICATIVA.....	22
3.1 HISTÓRICO DO PET.....	22
3.2 MERCADO DO PET.....	22
3.3 RECICLAGEM DE PET.....	23
3.4 MERCADO DE TINTAS.....	27
3.5 OPORTUNIDADES E POTENCIAIS FUTUROS.....	28
4. RESINA PET.....	30
4.1 PRODUÇÃO DA RESINA PET.....	31
4.2 CARACTERÍSTICAS DA RESINA PET	32
4.3 TRANSFORMAÇÃO.....	34
4.4 RECICLAGEM DO PET.....	38
4.4.1 RECICLAGEM QUÍMICA.....	39
4.4.2 RECICLAGEM ENERGÉTICA.....	39
4.4.3 RECICLAGEM MECÂNICA.....	39
5. MICRO-ONDAS.....	41
5.1 RADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS.....	41
5.2 ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.....	41
5.3 MATERIAIS E CAMPO ELETROMAGNÉTICO.....	43
5.4 AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS.....	46
5.5 UTILIZAÇÃO SEGURA DE MICRO-ONDAS.....	48
5.6 APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS EM PROCESSOS INDUSTRIAIS ..	49
5.7 MICRO-ONDAS NA QUÍMICA.....	51
6. RESINAS ALQUÍDICAS.....	52
6.1 COMPOSIÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS.....	52
6.2 PREPARO DE RESINAS ALQUÍDICAS.....	53
6.3 CONTROLES DAS RESINAS ALQUÍDICAS.....	54
6.3.1 ALCOÓLISE.....	54
6.3.2 ESTERIFICAÇÃO.....	55
6.4 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILME.....	57
6.4.1 SECAGEM AO AR (OXIDATIVA).....	57
6.4.2 SECAGEM EM ESTUFA.....	58
6.4.3 SISTEMA DOIS COMPONENTES.....	59
7. TINTAS.....	60

7.1 COMPOSIÇÃO DAS TINTAS.....	60
7.2 PROCESSO PRODUTIVO.....	61
7.2.1 PRÉ-MISTURA.....	62
7.2.2 DISPERSÃO (MOAGEM).....	64
7.2.3 COMPLETAGEM.....	65
7.2.4 FILTRAÇÃO.....	67
7.2.5 ENVASE.....	67
7.3 REPINTURA AUTOMOTIVA.....	68
7.3.1 TINTA PARA REPINTURA AUTOMOTIVA.....	69
8. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	71
8.1 MATERIAIS.....	71
8.2 APARELHAGENS DE LABORATÓRIO.....	71
8.3 EQUIPAMENTOS.....	73
9. PROCEDIMENTOS.....	75
9.1 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES.....	75
9.1.1 SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO A 70%.....	75
9.1.2 SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO 10%.....	75
9.1.3 SOLUÇÃO FENOL/1,2-DICLOROETANO 4:6 M/M.....	75
9.1.4 SOLUÇÃO SULFOCRÔMICA.....	75
9.2 HIDRÓLISE DO PET PÓS CONSUMO.....	76
9.3 PREPARAÇÃO DE RESINA ALQUÍDICA COM PET HIDROLISADO.....	78
9.3.1 FORMULAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA COM PET.....	78
9.3.2 PREPARO DA RESINA ALQUÍDICA.....	79
9.4 PREPARAÇÃO DE ESMALTE SINTÉTICO AUTOMOTIVO COM RESINA ALQUÍDICA COM PET HIDROLISADO.....	80
9.4.1 DIMENSIONAMENTO DA FORMULAÇÃO.....	80
9.4.2 SEQUÊNCIA DA FORMULAÇÃO.....	81
A) DEFINIÇÃO DO PRODUTO.....	81
B) DESENVOLVIMENTO EM LABORATÓRIO.....	81
C) PREPARAÇÃO DO ESMALTE.....	82
9.4.3 APLICAÇÃO DA TINTA POR PULVERIZAÇÃO.....	83
9.5 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	84
9.5.1 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES.....	84
9.5.2 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS.....	84
9.5.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DE POLÍMEROS.....	85
9.5.3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PET HIDROLISADO.....	85

9.5.3.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DAS AMOSTRAS DE PET.....	86
9.5.4 CONTROLES DE PROCESSSO DA RESINA ALQUÍDICA.....	88
9.5.4.1 SOLUBILIDADE EM METANOL.....	88
9.5.4.2 ASPECTO DA SOLUÇÃO COM ADIÇÃO DE ANIDRIDO FTÁLICO.....	89
9.5.4.3 VISCOSIDADE.....	89
9.5.4.4 COR.....	90
9.5.4.5 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	90
9.5.4.6 ASPECTO.....	92
9.5.4.7 FILTRAÇÃO.....	92
9.5.5 CONTROLE DE QUALIDADE DO ESMALTE SINTÉTICO.....	93
9.5.5.1 ENSAIOS NA TINTA LÍQUIDA.....	93
9.5.5.1.1 DENSIDADE.....	93
9.5.5.1.2 VISCOSIDADE COPO FORD.....	93
9.5.5.1.3 TEOR DE FINEZA – “HEGMANN”.....	94
9.5.5.1.4 PODER DE COBERTURA.....	95
9.5.5.1.5 TEOR DE SÓLIDOS.....	96
9.5.5.1.6 TEMPO DE SECAGEM.....	97
9.5.5.1.7 MARCA DE FITA.....	97
9.5.5.1.8 ESTABILIDADE ACELERADA.....	98
9.5.5.2 ENSAIOS NA TINTA SECA.....	98
9.5.5.2.1 DUREZA DE PÊNDULO “KÖNIG”.....	98
9.5.5.2.2 BRILHO.....	99
9.5.5.2.3 DISTINÇÃO DE IMAGEM.....	100
9.5.5.2.4 ADERÊNCIA.....	100
9.5.5.2.5 CÂMARA ÚMIDA.....	102
9.5.5.2.6 CÂMARA DE ULTRAVIOLETA COM UMIDADE..	103
9.5.4.2.7 NÉVOA SALINA.....	103
9.5.4.2.8 FLEXIBILIDADE.....	105
9.5.4.2.9 REPINTURA.....	106
9.5.4.2.10 INTEMPERISMO NATURAL.....	107
10. RESULTADOS.....	109
10.1 RESULTADOS DA HIDRÓLISE DO PET.....	109
10.2 RESULTADOS DA RESINA ALQUÍDICA.....	109
10.3 QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO.....	109
10.4 DESEMPENHO DO ESMALTE SINTÉTICO.....	109

11. ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	113
11.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA HIDRÓLISE DO PET PÓS- CONSUMO.....	113
11.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA QUALIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA.....	113
11.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO.....	117
11.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS DO DESEMPENHO DO ESMALTE SINTÉTICO	119
12. CONCLUSÃO.....	124
13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
ANEXOS.....	134
I. DETERMINAÇÃO DAS VISCOSIDADES E MASSAS MOLECULARES DAS SOLUÇÕES DE PET.....	135
II. CÁLCULOS PARA FORMULAÇÃO DE RESINAS.....	141
III. CÁLCULOS PARA FORMULAÇÃO DE TINTAS.....	144

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – PROCESSO DE RECICLAGEM MECÂNICA DE PET.....	24
FIGURA 2 – PROCESSO DE POLICONDENSAÇÃO.....	24
FIGURA 3 – EVOLUÇÃO CONSUMO X RECICLAGEM – PET BRASIL.....	25
FIGURA 4 – TAXAS DE RECICLAGEM DE PET EM 2008.....	25
FIGURA 5 – PET RECICLADO: PRINCIPAIS DESTINOS EM 2008.....	26
FIGURA 6 – PET RECICLADO: TAXAS DE USO EM RESINAS POLIÉSTERES INSATURADAS E ALQUÍDICAS.....	26
FIGURA 7 – EVOLUÇÃO DE CONSUMO DE TINTAS X FATURAMENTO BRUTO NO BRASIL.....	27
FIGURA 8 – PREÇO MÉDIO X LITRO DE TINTA.....	28
FIGURA 9 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PET.....	30
FIGURA 10 – PET: A RESINA.....	30
FIGURA 11 – SÍMBOLO DE RECICLAGEM PARA EMBALAGENS DE PET.....	31
FIGURA 12 – REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO PET.....	31
FIGURA 13 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO PET NA FASE LÍQUIDA.....	32
FIGURA 14 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO PET NA FASE SÓLIDA.....	32
FIGURA 15 – REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO HIDROLÍTICA (HIDRÓLISE) DAS RESINAS PET.....	34
FIGURA 16 – SECADOR DE PET.....	35
FIGURA 17 – ALIMENTADOR DE RESINA PET.....	35
FIGURA 18 – EXTRUSORA DE PET.....	36
FIGURA 19 – INJETORA DE PET.....	36
FIGURA 20 – CONDICIONADORA DE PET.....	37
FIGURA 21 – SOPRADORA DE PET.....	37
FIGURA 22 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.....	41
FIGURA 23 – MOLÉCULAS POLARES E NÃO POLARES.....	44
FIGURA 24 - EQUIPAMENTO TÍPICO PARA O ESTUDO DE REAÇÕES QUÍMICAS POR MICRO-ONDAS.....	48
FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE ALCOÓLISE.....	54
FIGURA 26 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	56
FIGURA 27 - RETICULAÇÃO DE UM FILME ALQUÍDICO POR MEIO DE SECAGEM OXIDATIVA AO AR).....	58
FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA RETICULAÇÃO DE SISTEMA ALQUÍDICO ESTUFA, COMBINAÇÃO DE RESINA ALQUÍDICA COM RESINA MELAMÍNICA.....	59

FIGURA 29 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO EM SISTEMA ALQUÍDICO BI-COMPONENTE, CURA COM ISOCIANATO.....	59
FIGURA 30 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO INDUSTRIAL DE TINTAS.....	61
FIGURA 31 – AGLOMERADOS.....	62
FIGURA 32 – DISCO DISPERSOR.....	63
FIGURA 33 – EQUIPAMENTO DISPERSOR.....	63
FIGURA 34 – POSICIONAMENTO CORRETO DO TANQUE DISPERSOR.....	64
FIGURA 35 – MOINHO HORIZONTAL.....	65
FIGURA 36 – EIXO MOINHO HORIZONTAL.....	65
FIGURA 37 – TIPOS DE FLUXOS EM TANQUES DE COMPLETAGEM.....	66
FIGURA 38 - SISTEMA DE FILTRO.....	67
FIGURA 39 - ENVASADORA ROTATIVA PARA TINTAS.....	68
FIGURA 40 – REATOR DE HIDRÓLISE.....	76
FIGURA 41 – FRASCO “KETTLE” NA CAVIDADE MULTIMODAL.....	77
FIGURA 42 – EQUIPAMENTO MONTADO.....	77
FIGURA 43 – GERADOR DE MICRO-ONDAS.....	77
FIGURA 44 – REATOR (BALÃO) DE LABORATÓRIO.....	80
FIGURA 45 – COMPONENTES DA PISTOLA DE PINTURA.....	83
FIGURA 46 - SISTEMA PARA MEDIR A VISCOSIDADE.....	84
FIGURA 47 - VISCOSÍMETRO “CANNON FENSKE” 75.....	85
FIGURA 48 - VISCOSÍMETRO NO BANHO.....	85
FIGURA 49 – COMPORTAMENTO ÍNDICE DE ACIDEZ X VISCOSIDADE, DURANTE O PROCESSAMENTO DE UMA RESINA ALQUÍDICA.....	92
FIGURA 50 – PICNÔMETRO DE ALUMÍNIO.....	93
FIGURA 51 – VISCOSÍMETRO COPO “FORD” 4.....	94
FIGURA 52 – GRINDÔMETRO.....	95
FIGURA 53 – LEITURA DO GRINDÔMETRO E EQUIVALÊNCIA ENTRE ESCALAS (μM X HEGMANN).....	95
FIGURA 54 – CRIPTÔMETRO E ESQUEMA DE APOIO DA PLACA.....	96
FIGURA 55 – EQUIPAMENTO DE DUREZA KÖNIG.....	99
FIGURA 56 – ESQUEMA DE MEDIÇÃO DE BRILHO.....	100
FIGURA 57 - MEDIDOR DE DISTINÇÃO DE IMAGEM.....	100
FIGURA 58 – CORTES EM GRADE E “X”.....	101
FIGURA 59 – APARELHO PARA ENSAIO DE ADESÃO.....	101
FIGURA 60 – APARELHO PARA ENSAIO DE UMIDADE.....	102
FIGURA 61 – ESQUEMA APARELHO DE QUV.....	104
FIGURA 62 – CÂMARAS DE NÉVOA SALINA.....	104

FIGURA 63 – TIPOS DE INCISÕES FEITAS NOS CORPOS DE PROVA.....	105
FIGURA 64 – MANDRIL CÔNICO.....	106
FIGURA 65 – CAMPO DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO NATURAL.....	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FAIXAS DE ENERGIA NECESSÁRIAS PARA QUEBRAR LIGAÇÕES QUÍMICAS.....	43
TABELA 2 – FREQUÊNCIAS DE MICRO-ONDAS PERMITIDAS PARA FINS INDUSTRIAIS.....	43
TABELA 3 - VALORES DE ϵ' E ϵ'' PARA DIFERENTES MATERIAIS.....	45
TABELA 4 – EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA DOS PRODUTOS PARA REPINTURA AUTOMOTIVA.....	69
TABELA 5 – PRODUTOS PARA REPINTURA AUTOMOTIVA.....	70
TABELA 6 – ESPECIFICAÇÕES INICIAIS DA RESINA.....	78
TABELA 7 – ALTERAÇÕES NA FÓRMULA BÁSICA DE RESINA ALQUÍDICA.....	79
TABELA 8 – FÓRMULA EXPERIMENTAL DA RESINA ALQUÍDICA.....	79
TABELA 9 – ESPECIFICAÇÕES INICIAIS DO ESMALTE.....	81
TABELA 10 – FÓRMULA EXPERIMENTAL DO ESMALTE SINTÉTICO.....	82
TABELA 11 – TABELA DE INTER-RELAÇÃO VISCOSIDADE X MASSA MOLECULAR	87
TABELA 12 – DISTANCIAMENTO DOS CORTES EM FUNÇÃO DA ESPESSURA .	101
TABELA 13 – GRAUS DE EMPOLAMENTO.....	102
TABELA 14 – RESULTADOS DE HIDRÓLISE DO PET IRRADIADO POR MICRO-ONDAS.....	110
TABELA 15 – RESULTADOS DA QUALIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA FORMULA COM PET HIDROLISADO.....	110
TABELA 16 – ESPECIFICAÇÕES DO ESMALTE SINTÉTICO LÍQUIDO.....	111
TABELA 17 - RESULTADOS DO ESMALTE SINTÉTICO APLICADO.....	111
TABELA 18 - 1ª. MEDIÇÃO PET NÃO HIDROLISADO.....	135
TABELA 19 - 2ª. MEDIÇÃO PET NÃO HIDROLISADO.....	135
TABELA 20 - 1ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 3 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	135
TABELA 21 - 2ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 3 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	135
TABELA 22 - 1ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 8 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	137
TABELA 23 - 2ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 8 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	137
TABELA 24 - 1ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 12 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	138

TABELA 25 - 2ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 12 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	138
TABELA 26 - 1ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 16 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	139
TABELA 27 - 2ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 16 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	139
TABELA 28 - 1ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 20 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	140
TABELA 29 - 2ª. MEDIÇÃO PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 20 MINUTOS POR MICRO-ONDAS.....	140
TABELA 30 – CÁLCULOS DE EQUIVALENTES PARA RESINA ALQUÍDICA.....	141
TABELA 31 – CÁLCULOS PARA RESINAS ALQUÍDICAS FORMULADAS COM PET	142
TABELA 32 – QUALIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA 1ª. MEDIÇÃO.....	143
TABELA 33 – QUALIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA 2ª. MEDIÇÃO.....	143
TABELA 34 – INFLUÊNCIA DO PVC NO BRILHO DO ESMALTE SINTÉTICO....	146
TABELA 35 – CÁLCULOS PARA FORMULAÇÃO DE ESMALTE SINTÉTICO.....	146
TABELA 36 – QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO 1ª. MEDIÇÃO.....	147
TABELA 37 – QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO 2ª. MEDIÇÃO.....	147
TABELA 38 – QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO APLICADO 1ª. MEDIÇÃO	148
TABELA 39 – QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO APLICADO 2ª. MEDIÇÃO	149

1) INTRODUÇÃO

A contínua evolução da indústria química e petroquímica resulta, entre outros, no desenvolvimento de novos materiais, em especial polímeros, os quais são responsáveis por verdadeiras revoluções tecnológicas na indústria. É importante que os novos materiais sejam utilizados cuidadosamente, no sentido de se explorar o seu potencial de aproveitamento [1].

Por sua vez, o emprego destas novas tecnologias pode ser responsável por profundas transformações nas práticas comerciais das empresas, nos hábitos de consumo da população e no meio ambiente. Tais transformações podem representar grandes benefícios e facilidades no âmbito geral, como também diferentes graus de impacto ao meio ambiente, dependendo de como o 'ciclo de vida' dos novos produtos se desenvolve.

Pode-se tomar como exemplo, a utilização do plástico no cotidiano da sociedade. Este material conquistou espaço de grande importância para a sociedade atual graças às propriedades como leveza, razoável resistência mecânica e moldabilidade a baixa temperatura, aliadas ao preço baixo. Porém, quando já serviram ao propósito ao qual foram criados e necessitam ser descartados, os rejeitos plásticos devido a pouca degradabilidade e baixa densidade, ocupam vastos espaços do ambiente por um longo tempo [2].

Com o crescente uso deste tipo de material, principalmente na área de embalagens, seu principal segmento consumidor, o descarte é muito mais rápido quando comparado a outros bens de consumo, tem-se um agravamento da situação dos locais de destino de lixo [2]. Analisando-se os aspectos ambientais do gerenciamento de resíduos sólidos urbanos, cada vez mais são importantes estudos que provem que a reciclagem dos plásticos é viável.

Atualmente, um dos plásticos de maior presença no lixo urbano é o Poli(Tereftalato de Etileno) - PET. A garrafa de PET, amplamente utilizada para acondicionamento de refrigerantes, água e outras bebidas do gênero, substituiu a antiga embalagem de vidro proporcionando uma comercialização muito mais segura para o consumidor, econômica para o transporte e cômoda para as indústrias, uma vez que as embalagens PET não têm a necessidade de retornarem à indústria para serem higienizadas e reutilizadas [3].

Porém, o seu crescente descarte se acumula nos aterros sanitários, desencadeia hoje um problema ambiental sério, . Este descarte indiscriminado das garrafas diariamente no lixo urbano gera grandes volumes de material de difícil decomposição natural, por ser muito resistente à hidrólise e assim, não sofrer degradação no meio ambiente, gerando um crescente acúmulo deste material nos aterros sanitários, riachos e rios [2].

A demanda mundial pelo PET está em franca ascensão, assim como a ampliação de usos potenciais em aplicações variadas de PET. Consequentemente pode-se prever uma inundação de PET pós-consumo para o futuro. Embora toda a cadeia produtiva e consumidora se esforce para minimizar os seus impactos, a inundação do PET tornar-se-á uma realidade, se não forem desenvolvidos processos de reciclagem, que culmina na eliminação física de PET da biosfera.

Em outro segmento importante da indústria química, o setor de tintas, notadamente um grande consumidor da tecnologia de polímeros, encontra-se uma constante busca para o desenvolvimento de novos produtos que atendam as necessidades específicas do consumidor de varejo ou industrial. Neste sentido, voltando-se para os aspectos de preservação ambiental, uso de tecnologias mais limpas e medidas de prevenção antipoluição, consegue-se impressionantes progressos, como a diminuição da emissão de solventes orgânicos na aplicação e cura das tintas, por exemplo, conforme [1]:

- a) tintas à base de água em substituição aos solventes orgânicos;
- b) tintas em pó e de cura por radiação, sem o uso de qualquer solvente;
- c) tintas denominadas “altos sólidos”, contendo um mínimo de solvente.

Adicionalmente, na obtenção de novas matérias-primas, busca-se a redução ou eliminação de produtos considerados tóxicos na composição das tintas e a transformação de produtos pós-consumo considerados resíduos em outras atividades industriais incorporando-os aos ingredientes base das tintas, é o caso do PET em resinas alquídicas.

O foco deste trabalho é o de utilização do PET pós-consumo na fabricação de resinas alquídicas. A utilização de PET na produção de resinas para tintas automotivas traz concretos benefícios à ecologia, pois elimina o PET do meio ambiente transformando-o em outro material de maior valor agregado. Neste processo surge uma pergunta que se procura

responder: qual seria a massa molecular ideal para o PET ser introduzido em uma formulação de resina alquídica?

A hidrólise ácida do PET incentivada por micro-ondas permite transformar o produto pós-consumo, de alta massa molecular, em frações com a massa molecular média determinada e inferior à original [4], as quais podem ser incorporadas à formulação da resina alquídica. Obviamente, se diferentes massas moleculares de PET forem utilizadas, espera-se uma gama de diferentes resinas alquídicas.

Este contexto traz a necessidade de estudar o comportamento de formulações de resina alquídica com PET parcialmente hidrolisado de diferentes massas moleculares, visando identificar alterações na reatividade destas, bem como na facilidade e qualidade de formação do filme.

2) OBJETIVO

A dissertação apresentada tem por objetivo contribuir para ampliar a visão sobre a viabilidade técnica do uso de PET parcialmente hidrolisado com incentivo de micro-ondas, para utilização como matéria prima na produção de resinas alquídicas e sua aplicação em tintas automotivas.

Tratou-se da obtenção de resina alquídica formulada à base de solventes, substituindo parte dos componentes básicos (polialcóis e poliácidos) por quantidades variáveis de PET pós-consumo hidrolisados a diferentes massas moleculares.

Pretende-se mostrar os benefícios que o uso de PET pós-consumo na formulação de resinas alquídicas apresenta, os quais constam a redução na quantidade de resíduos sólidos descartados no lixo urbano, a utilização de matéria prima de custo relativamente baixo, e a possibilidade de melhorias nas propriedades de tintas.

No presente trabalho focou-se na formulação de um esmalte sintético base solvente de secagem ao ar, para a pintura de veículos automotores (passageiros, comerciais leves e pesados, implementos agrícolas, etc.), empregando a resina alquídica preparada com hidrolisados de PET.

Visou-se identificar como o PET parcialmente hidrolisado incorporado na resina, em função de sua massa molecular, interfere nas propriedades do esmalte acabado. Em suma, o desafio foi desenvolver um novo esmalte que fosse comparável ao produto tradicional já bastante empregado nos mercados consumidores e de uso habitual em oficinas de reparação de veículos.

3) JUSTIFICATIVA

3.1 HISTÓRICO DO PET [5]

A primeira amostra de PET foi desenvolvida pelos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941. As pesquisas que levaram à produção em larga escala do poliéster começaram somente após a Segunda Grande Guerra, na década de 50, em indústrias dos Estados Unidos da América e Europa, destinando-se quase totalmente às aplicações têxteis. Apenas no início dos anos 70, o PET começou a ser utilizado pela indústria de embalagens.

No começo da década de 80, os Estados Unidos da América e Canadá iniciaram a coleta de embalagens produzidas com PET, reciclando-as inicialmente para fazer enchimento de almofadas. Com a melhoria da qualidade do PET reciclado, surgiram aplicações mais nobres, como tecidos, placas laminadas e garrafas para produtos não alimentícios. Mais tarde, na década de 90 o governo americano autorizou o uso deste material reciclado em embalagens de alimentos.

O PET chegou ao Brasil em 1988 e seguiu uma trajetória semelhante à do resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. Apenas a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes. Vantagens como leveza, boa resistência mecânica, conservação do conteúdo, facilidade de manuseio, logística de distribuição e o fato de não precisar de retorno proporcionaram uma forte redução nos custos de produção. Este aspecto facilitou a entrada neste mercado de bebidas gasosas, expandindo a oferta e permitindo maior acesso a estes produtos a todas as populações e aumentando significativamente o seu consumo.

3.2 MERCADO DO PET

Em 2008, o Brasil consumiu 462 mil toneladas de novas embalagens, um crescimento de 6,9% em relação a 2007 [5]. O faturamento total da indústria em 2008 no Brasil, englobando toda a cadeia produtiva (resina, pré-forma, garrafas e frascos) foi de R\$ 2,187 bilhões, o que representa um crescimento de 5,6% em relação a 2007. O principal mercado da matéria-prima no país, é o de garrafas de refrigerantes, que atualmente respondem por 63,3% da demanda pelo produto. Impulsionado por este crescimento, o mercado de resina reciclada teve um faturamento superior a R\$ 1 bilhão em 2008, 6% acima de 2007 [3].

3.3 RECICLAGEM DE PET

Tendo em vista que as embalagens PET são totalmente recicláveis e a sua composição química não libera nenhum produto tóxico, reaproveitar ou reciclar embalagens plásticas é uma forma de reduzir a quantidade destas no lixo urbano. Reduzindo a quantidade de lixo, está se preservando o meio ambiente e reduzindo os custos para o poder público e os cidadãos. Uma boa notícia é o fato que a reutilização de embalagens de refrigerante para o mesmo fim já é considerado como atividade economicamente viável na atualidade. [6]

O Brasil consumiu 253.000 toneladas de PET pós-consumo em 2008 [7]. Atualmente, o maior mercado para o PET pós-consumo no Brasil é a produção de fibra de poliéster para indústria têxtil (multifilamento), onde são aplicados na fabricação de fios de costura, forrações, tapetes e carpetes, mantas de tecido-não-tecido, entre outras. Outra utilização muito freqüente é na fabricação de cordas e cerdas de vassouras e escovas (monofilamento). Outra parte é destinada à produção de filmes e chapas para boxes de banheiro, termo-formadores, formadores a vácuo, placas de trânsito e sinalização em geral.

Também é crescente o uso das embalagens pós-consumo recicladas na fabricação de novas garrafas para produtos não alimentícios. As aplicações mais recentes do PET reciclado estão na extrusão de tubos para esgotamento predial, cabos de vassouras e na injeção para fabricação de torneiras [7].

Nos Estados Unidos da América, Europa e na Austrália, os consumidores podem comprar refrigerantes envasados em garrafas de PET produzidas com percentuais variados de material reciclado. Estas embalagens são conhecidas como “multicamada”, e são obtidas através de um processo de co-injeção e sopro, constituídas por uma camada de PET reciclado, uma camada intermediária de PET reciclado e uma camada interna - barreira funcional - de PET virgem [8].

A reciclagem de PET poderá crescer ainda mais com o avanço da reciclagem química na qual o PET pós-consumo é convertido às matérias-primas básicas de origem, ou transformada em outros produtos químicos, como por exemplo, resinas alquídicas. É possível utilizar os flocos de PET obtidos da garrafa na fabricação de resinas alquídicas, destinadas à produção de tintas, e também às resinas insaturadas para adesivos e fibra de vidro.

A reciclagem mecânica do PET pelo sistema “*bottle-to-bottle*”, na verdade, corresponde apenas a uma etapa adicional do processo de reciclagem tradicional (Figura 1). O material é separado, lavado, cortado ou moído e chamado de “*flake*”, sendo depois encaminhado para a extrusão. Neste ponto, a resina está amorfa e cristalizada, já adequada para aplicações como a de fibra têxtil. A etapa adicional corresponde à passagem por um reator de policondensação (Figura 2). Neste reator rotativo se recupera a estrutura molecular inicial do PET, pelo aumento de sua viscosidade. A resina é submetida a uma temperatura de 270°C por um período superior a 15 horas, garantindo a eliminação total dos resíduos de substâncias contaminantes. A resina apresenta uma viscosidade comparável à de um polímero virgem [9].



Figura 1 – Processo de reciclagem mecânica de PET [9]

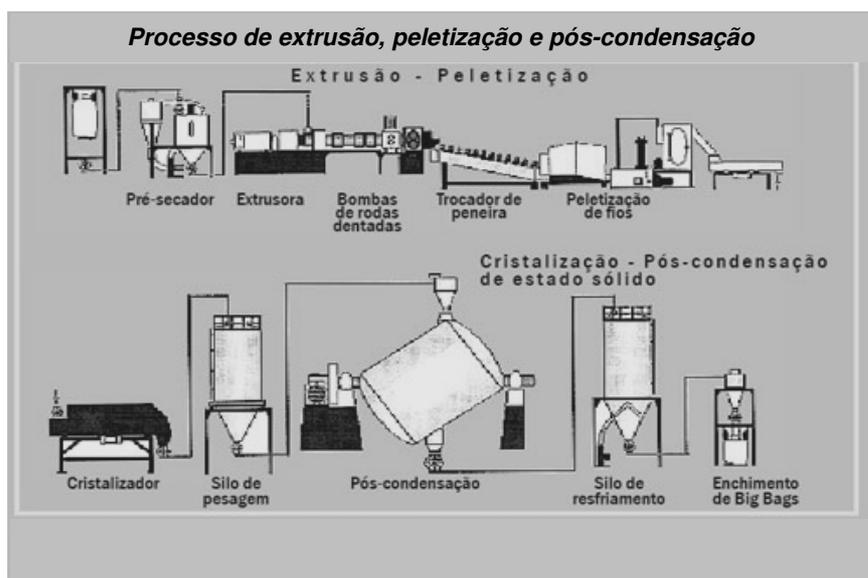


Figura 2 – Processo de policondensação [9]

Além de eliminar o descarte indiscriminado, a reciclagem mecânica da embalagem de PET, implica a economia de 97% de energia e 86% de água, quando comparado com a produção de garrafas a partir de material virgem [10].

O volume de PET consumido no Brasil apresenta um significativo aumento na última década. Paralelamente, observa-se também um crescimento na quantidade de PET reciclado no mesmo período (Figura 3).

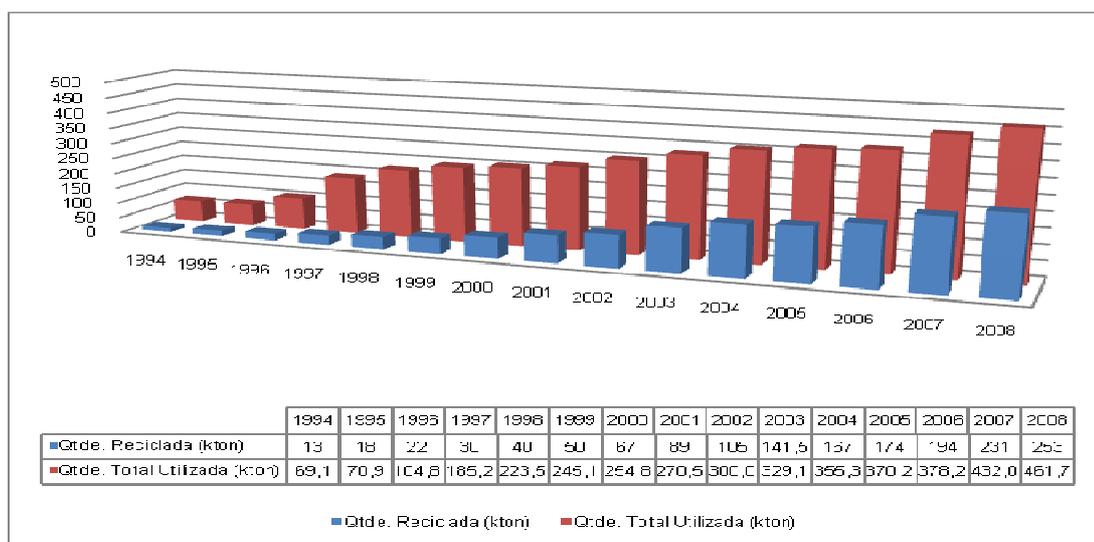


Figura 3 – Evolução Consumo x Reciclagem – PET Brasil [11]

O volume de PET reciclado no Brasil o coloca em posição de destaque mundial, com um índice percentual de PET reciclado sobre o consumo virgem maior que os da Europa e dos Estados Unidos, ficando atrás apenas do Japão (Figura 4).

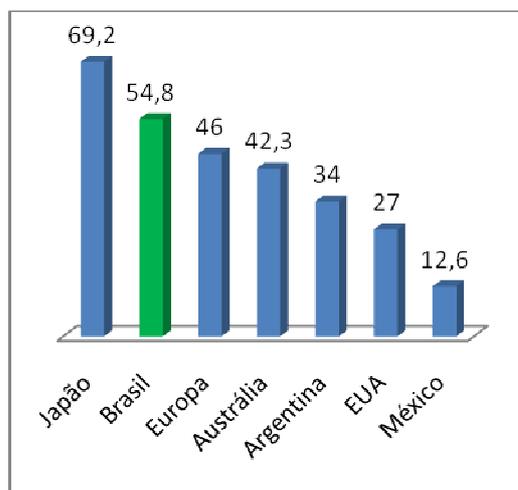


Figura 4 – Taxas de Reciclagem de PET em 2008 (%) [11]

Destacam-se, pois, como maiores segmentos consumidores de PET pós-consumo no Brasil, os produtos apresentados na Figura 5.



Figura 5 – PET Reciclado: Principais Destinos em 2008 [11]

Tendo-se como oportunidade de reciclagem a utilização em resinas poliésteres insaturada e alquídicas, verifica-se um interesse significativo nesta forma de destinação do PET pós-consumo no Brasil, através de evolução ascendente com o passar dos anos (Figura 6).

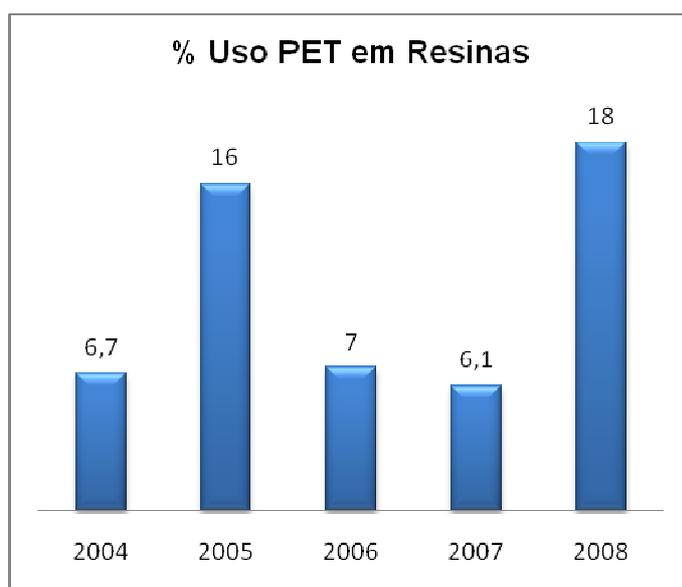


Figura 6 – PET Reciclado: Taxas de uso em Resinas Poliésteres Insaturada e Alquídicas (%) [11]

3.4 MERCADO DE TINTAS

O Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas, destinadas às mais variadas aplicações, com tecnologia de ponta e grau de competência técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção.

Alguns indicadores deste setor podem ser verificados pelos dados fornecidos pela ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de tintas), conforme o Fórum ABRAFATI da Indústria de Tintas – Revisão 2010 [12]:

- ✓ fabricantes: cerca de 300, espalhados por todo o País;
- ✓ empregados diretos: 18 mil;
- ✓ faturamento total em 2009: US\$ 3,03 bilhões;
- ✓ volume produzido em 2009: 1,232 bilhões de litros;
- ✓ capacidade instalada: aproximadamente 1,4 bilhões de litros/ano;
- ✓ resultado comparativo volume produzido em 2009/2008: redução de 0,9%;
- ✓ previsão de crescimento volume produzido em 2010/2009: aumento de 3,4%;

O segmento de tintas no Brasil experimentou na última década, um período de expressivo crescimento na produção, da ordem de 141% no período de 1999 a 2009. Nos últimos anos, o aumento expressivo de faturamento, na ordem de 205%, deu-se principalmente pela ajuda da variação cambial (figura 7). Conseqüentemente, a evolução financeira superou as vendas.

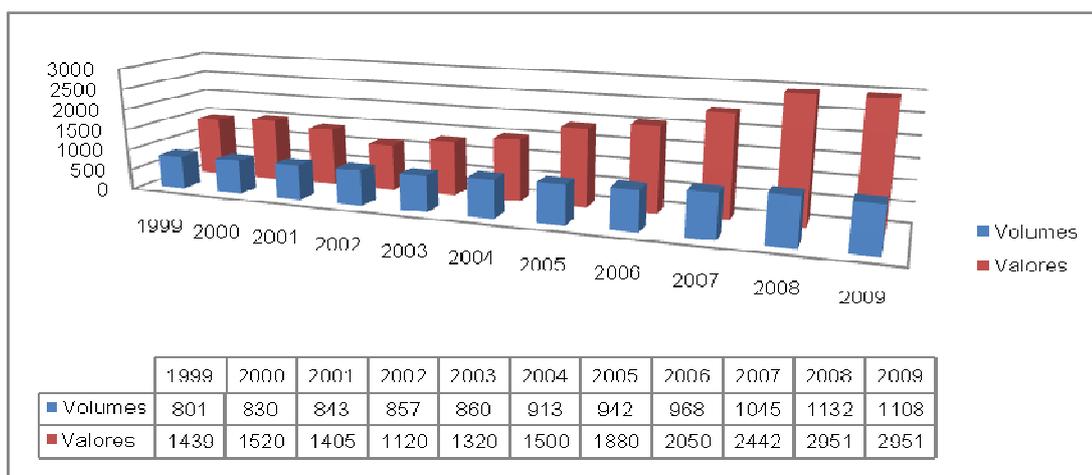


Figura 7 – Evolução de Consumo de Tintas x Faturamento Bruto no Brasil
(**Valores** em dólares americanos e **Volumes** em litros) [12]

Entretanto, a análise destes dados do ponto de vista de preço médio por litro, esconde uma situação de redução no valor agregado do produto tinta. No período analisado, não houve a mesma ordem de grandeza de aumento do preço médio por litro. Utilizando os dados apresentados na Figura 7, e, dividindo-se a quantidade em volume vendido pelos valores arrecadados de faturamento, verifica-se apenas 43% de aumento no valor do preço médio da tinta (Figura 8).

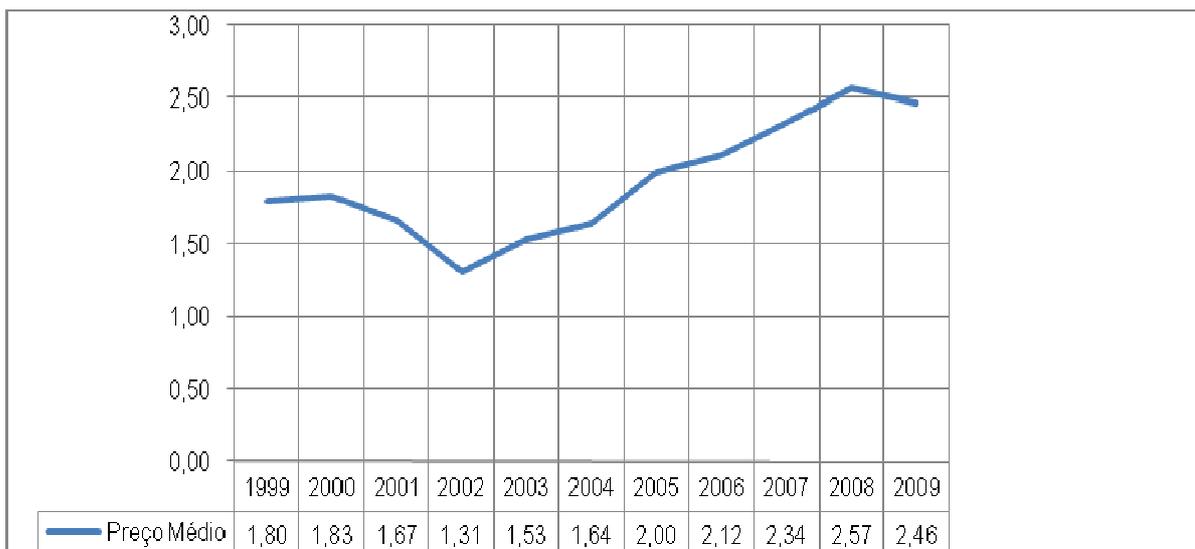


Figura 8 – Preço Médio (US \$) x Litro de Tinta

Atualmente, cerca de 85% dos insumos utilizados nas tintas, mesmo os “*commodities*” produzidos localmente (solventes, óleos, cargas, etc.), têm seus preços de referência cotados em dólares americanos, o que altera direta e significativamente os preços das matérias primas componentes das tintas. Faz-se necessária a busca de matérias primas alternativas para equilibrar os custos das fórmulas e sustentar as margens de contribuição financeiras, para sobreviver num segmento extremamente competitivo e dinâmico.

3.5 OPORTUNIDADES E POTENCIAIS FUTUROS

A partir dos cenários apresentados, identificam-se as tendências listadas a seguir:

- a) Forte tendência de crescimento futuro do uso do PET, suportado em sua grande aceitação e em novas aplicações. Por outro lado, o impacto ambiental potencial causado pelo descarte indiscriminado dos produtos de PET, será um problema de proporção ainda maior. Apesar de todas as iniciativas de transformação do PET pós-consumo em outros

produtos (reciclagem mecânica), observa-se que este mesmo PET permanece presente na biosfera, em função do descarte de produtos feitos com PET reciclado. Este acúmulo é evitado com a reciclagem química, como é o caso de resinas para tintas empregando PET em sua formulação.

b) Forte crescimento do segmento de tintas. Partindo-se da premissa de que somente 18% [11] do PET reciclado são utilizados na fabricação de resinas poliésteres e alquídicas, vislumbra-se uma grande oportunidade de aproveitamento do PET pós-consumo neste segmento em expansão. Os indicadores financeiros constataam uma redução gradativa do valor agregado do produto tinta, podendo esta desvalorização ser associada à economia brasileira e, também, ao aumento da concorrência no setor. Esta desvalorização vem em grande parte das fortes oscilações de câmbio, pois muitas matérias-primas são importadas, e estes mercados têm como base a moeda dólar americano para negociação. Com o fator aumento da concorrência, havendo maior opção de compra, implica em uma ampliação da concorrência em nível internacional, maior procura de insumos e aumentos especulativos de preços das matérias-primas mais utilizadas.

c) Desenvolvimento de novas fontes de insumos com condições mais favoráveis (preços, disponibilidade, logística, etc.) é imprescindível para sobrevivência financeiramente no negócio de tintas. Um quadro desfavorável para pretensões futuras de crescimento no mercado de tintas é gerado por constantes pressões por aumentos de preços de insumos, principalmente os derivados de petróleo (solventes, monômeros, etc.); a oferta instável destes itens; o aquecimento da economia mundial, e conseqüentemente maior procura por estes mesmos insumos, cenário que aumenta o desafio de buscar fontes alternativas de abastecimento destes insumos, até mesmo na reciclagem de polímeros.

O presente trabalho visa contribuir, para ampliar a utilização do PET na indústria de resina alquídica, avaliando a viabilidade técnica do emprego de hidrolisados de PET na produção de resinas de alta qualidade, porém mais baratas.

Espera-se contribuir para elevar o nível de reciclagem do PET, diminuindo assim seu descarte em aterros sanitários, por meio de inovação na formulação de resinas alquídicas, pois, estima-se que cada galão de 3,6 litros de tinta produzido com resinas que utilizem PET pós-consumo em sua composição retira da biosfera, em média, seis garrafas de PET de dois litros [13].

4) RESINA PET

A sigla **PET** deriva do nome dado à resina: **P**oli(**T**ereftalato de **E**tileno) [Figura 9]. Trata-se de um polímero termoplástico de muitas aplicações, principalmente no setor de embalagens. Formado pela reação do ácido tereftálico e o etilenoglicol, possui elevada resistência química e mecânica e alta barreira a gases, além de excelente transparência. Estas propriedades permitem a obtenção de embalagens, leves, práticas, de grande resistência a impactos e possibilidade de receber pigmentos de diferentes cores e tons [5].

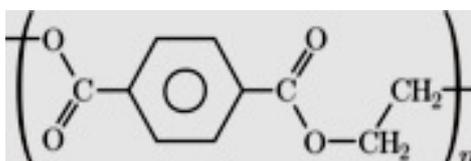


Figura 9 – Estrutura Química do PET - Poli(tereftalado de etileno) [14]

Entre as diversas aplicações da resina PET encontram-se: garrafas para bebidas, óleos comestíveis, molhos, temperos, produtos farmacêuticos, cosméticos, produtos de limpeza, laminados para café, biscoitos, tampas, produtos de carne, etc.

A resina PET (Figura 10) é totalmente reciclável e a partir das embalagens produzidas com este material, diversos artigos são fabricados, tais como: cordas, cerdas para vassouras, resinas insaturadas, embalagens para alimentícios e não-alimentícios, tecidos-não-tecidos, peças injetadas para indústria automobilística, peças injetadas para utensílios domésticos, fibra poliéster para enchimento de estofados, pelúcias, entre outros.



Figura 10 – PET: A Resina [13]

4.1 PRODUÇÃO DA RESINA PET

O PET é um polímero poliéster termoplástico identificado nas embalagens pelo seguinte símbolo (Figura 11):



Figura 11 – Símbolo de reciclagem para embalagens de PET [13]

O PET é produzido industrialmente por dois processos químicos:

- ✓ esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com monoetilenoglicol (MEG);
- ✓ transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com monoetilenoglicol (MEG).

A reação de polimerização do PET se inicia com a esterificação dos monômeros, produzindo o bihidroxietil tereftalato - BHET (reações 1a e 1b – Figura 12), também chamado de monômero da polimerização. Nesta operação, a água ou o metanol formados são retirados continuamente do meio através de colunas de destilação.

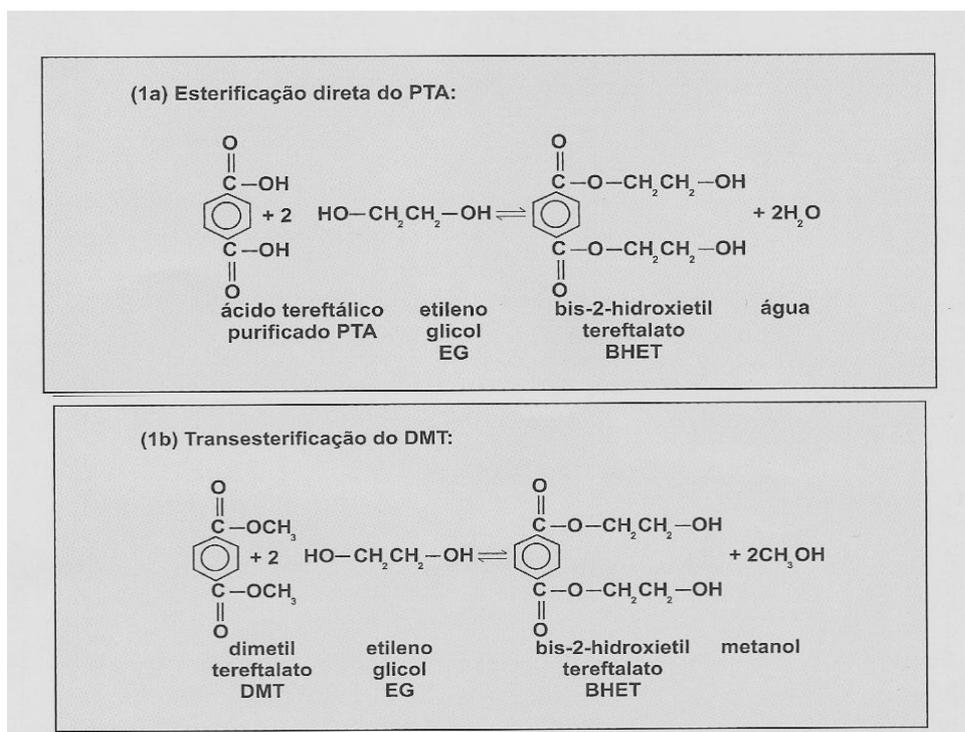


Figura 12 – Reações de Esterificação do PET [14]

Na seqüência, o BHET continua a se condensar (polimerização – Reação 2 – Figura 13), onde, sob alto vácuo, ocorre a policondensação líquida. Neste ponto, o polímero amorfo obtido no estado líquido com Viscosidade Intrínseca (VI) em torno de 0,6 dl/g é retirado do polimerizador, resfriado, solidificado, cortado e então armazenado.

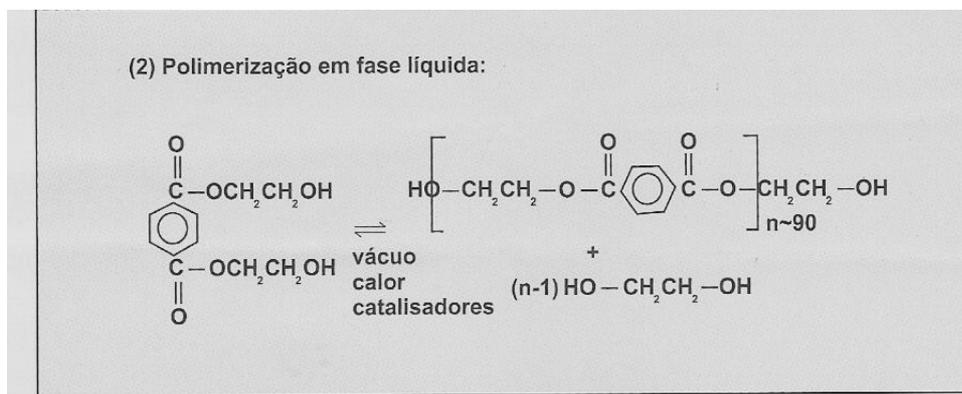


Figura 13 – Reação de polimerização na fase líquida [14]

A partir daí uma segunda fase de polimerização se inicia (Reação 3 – Figura 14), utilizando a pós-condensação no estado sólido, onde a resina PET amorfa, obtida na primeira fase de fabricação é cristalizada e polimerizada continuamente. Nesse processo, a VI do polímero é aumentada usualmente a 0,8 dl/g. A resina é então embalada, estando pronta para ser comercializada.

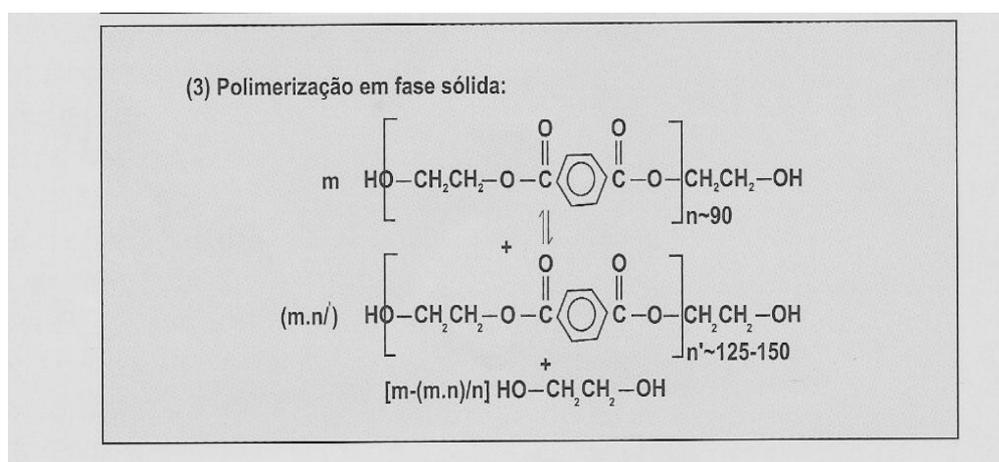


Figura 14 – Reação de polimerização na fase sólida [14]

4.2 CARACTERÍSTICAS DO PET

As principais características do PET são [15]:

Massa Molecular: é a propriedade mais significativa do PET. Ela é um indicativo do número médio de repetição PET individuais que são agrupadas para formar uma corrente molecular única.

Viscosidade Intrínseca (VI): é o modo pelo qual se pode inferir a Massa Molecular do PET.

Propriedades Termoplásticas: isto é, pode ser reprocessado diversas vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação. Quando aquecidos a temperaturas adequadas, esses plásticos amolecem, fundem e podem ser novamente moldados.

Além da faixa de massa molar do material de partida e da temperatura do processamento, outros parâmetros são importantes na seleção do material PET com as características adaptadas para o uso como embalagem. Para a utilização no armazenamento de bebidas gasosas, o polímero é induzido para a orientação das longas cadeias em dois eixos (bi-orientado), sem aumento significativo de cristalização. Esse processo vai garantir boas propriedades mecânicas, transparência e baixa permeabilidade ao gás dióxido de carbono.

A relação entre as quantidades de fase cristalina (aquela que apresenta organização a longa distância) e amorfa no material constitui uma propriedade central na definição do seu uso. O PET é um material intrinsecamente semicristalino, ou seja, quantidades variáveis de suas cadeias podem organizar-se em cristais ou se manterem amorfas, de forma similar aos vidros [16].

O ideal é a utilização do PET bi-orientado que apresenta um grau de cristalinidade menor que 50% em massa. No caso do PET, a temperatura característica da transição da fase amorfa, ou transição vítrea, é em torno de 75°C. Isto significa que sua fase amorfa, que está presente em teor superior a 50% em massa, é rígida à temperatura ambiente e flexível acima de 75°C.

Outra propriedade, que também está ligada ao grau de orientação e cristalinidade, é a absoluta transparência, o que dá a impressão de higiene e pureza de seu conteúdo para o consumidor. A estrutura menos cristalina das macromoléculas contribui para dar à embalagem a transparência desejada e flexibilidade suficiente para garantir boa resistência ao impacto. O seu forte brilho, parecido com o do vidro, chama a atenção do consumidor e valoriza o produto embalado.

Outra característica importante do PET é sua baixa densidade em relação ao vidro. Isto facilita o transporte e reduz os custos a ponto de estimular a descartabilidade da embalagem. Uma carreta pode carregar 60% mais refrigerante ou suco se a carga for acondicionada em garrafas PET do que em garrafas de vidro. A densidade do PET está entre 1,38 g/mL e 1,41 g/mL. A do vidro para embalagem é de 2,5 g/mL. [17]

4.3 TRANSFORMAÇÃO

A transformação do PET em garrafas, frascos e potes ocorre em sete etapas [18]. A primeira etapa é a secagem, uma das mais importantes e críticas, pois umidade interfere negativamente na qualidade do produto final. A umidade dos grãos de PET pode atingir níveis de até 0,6% em peso, se expostos sem nenhuma proteção às intempéries por longos períodos. Na prática, se a resina for mantida em locais fechados por curtos períodos de tempo, o valor de umidade é normalmente menor, podendo ser inferior a 0,1%.

Se a resina for submetida à fusão com níveis de umidade altos, sofre uma rápida degradação por hidrólise. A velocidade de hidrólise do PET é muito baixa até 180°C, mas aumenta rapidamente acima desta temperatura. Portanto, durante o processamento, o PET no estado fundido (260 – 290°C), sofre rápido e intenso ataque das moléculas de água nas ligações éster, causando a quebra das cadeias moleculares (Figura 15). Isto resulta na redução do peso molecular, o que é refletido na perda de viscosidade intrínseca (VI), conseqüente perda de suas propriedades físicas e um aumento do número de grupos carboxila finais. O aumento de acidez da resina tende a acelerar ainda mais a hidrólise.



Figura 15 – Reação de degradação hidrolítica (hidrólise) das resinas PET [16]

A secagem do PET é feita através de ar seco a alta temperatura (Figura 16), soprado a uma pressão constante e uma alta vazão no Silo de Secagem. Primeiramente, este ar é totalmente seco em peneiras moleculares, que se encontram junto ao equipamento secador, onde circula em ciclo fechado. O ar úmido após secagem do PET, passa novamente pela peneira molecular, retirando a umidade do ar. Ele é aquecido e retorna para o Silo de Secagem num processo cíclico denominado Regeneração, que dura em torno de seis horas. Outros fatores, tais como a relação de quantidade de ar para a quantidade de grãos, o

tempo de residência dos grãos no secador, a umidade inicial da resina, tamanho e formato dos grãos, também afetam o desempenho do processo de secagem.

As condições de processamento de resina indicadas para a obtenção de pré-formas para garrafas de carbonatados devem ser segundo [19]:

- ✓ ponto de orvalho do ar seco: menor que -30°C , preferencialmente menor que -40°C (medido na entrada do secador);
- ✓ tempo de residência do polímero nas condições de secagem: maior que 4 horas;
- ✓ temperatura do ar de secagem: não exceder a 190°C ;
- ✓ teor de umidade residual tolerada: menor que 40 ppm;
- ✓ temperatura real do polímero: entre 160 e 180°C ;
- ✓ temperatura do ar seco: menor que 190°C (medido na entrada do secador); esse limite deve ser respeitado para evitar degradação termo-oxidativa que é muito rápida acima desta temperatura; este fenômeno, quando ocorre, é percebido através do amarelamento do grão.



Figura 16 - Secador de resina PET [20]

A segunda etapa, a alimentação, é a transição entre o silo e a entrada do PET na plastificadora (Figura 17). É nesta etapa que podem ser adicionados aditivos ao PET (protetores contra os raios ultravioleta, concentrados de cor, etc.). Neste momento, o material está sólido, seco e numa temperatura, preferencialmente, acima de 100°C .



Figura 17 - Alimentador de resina PET [21]

A terceira etapa é a plastificação, onde o PET muda de estado físico para ser injetado. No estado sólido e a uma temperatura superior a 100°C (temperatura proveniente da secagem), passará para um estado pastoso (atingindo a temperatura de 300°C) em uma parte da injetora denominada Extrusor (Figura 18). O Extrusor ou canhão de dosagem é composto de resistências e uma rosca, onde o PET entra pela garganta e é aquecido pelas resistências e cisalhado pela rosca, até atingir o estado pastoso. Esta rosca também comprime o PET para a retirada de bolhas de ar.

As temperaturas são controladas entre 265 e 305°C e variando conforme o equipamento. Este PET pastoso e compactado é transferido para outro canhão, denominado Canhão Injetor, onde este também contém resistências para manter e/ou homogeneizar a temperatura.



Figura 18 – Extrusora de PET [22]

Na quarta etapa, a injeção, os canhões injetores (pistões de injeção – Figura 19), transferem o PET para o molde de pré-formas. Estes moldes se encontram a baixa temperatura que pode variar de 6 a 20°C devido à circulação em seu interior de água gelada. Assim o PET endurece rapidamente formando a pré-forma, com o gargalo em sua forma definitiva e o corpo que será transformado no corpo da embalagem final.



Figura 19 - Injetora de PET [22]

Na quinta etapa, o condicionamento, se realiza de maneira diversa para cada um dos sistemas: integrado e de dois estágios. No sistema integrado, a pré-forma segue do molde de injeção diretamente para o condicionamento, a uma temperatura em torno de 100° C. Na etapa de condicionamento, a pré-forma recebe um tratamento térmico diferenciado, aquecendo-se mais onde for necessário, otimizando assim a etapa seguinte. No sistema de dois estágios, a pré-forma chega fria do estoque e entra no forno, onde a região a ser estirada será condicionada (Figura 20). Uma vez atingida as temperaturas ideais, a pré-forma está preparada e otimizada para a etapa seguinte.



Figura 20 - Condicionadora de PET [23]

Na sexta etapa, a pré-forma é colocada dentro do molde de “sopro”, cuja cavidade tem a forma final do produto que se deseja (Figura 21). O corpo da pré-forma é inflado de forma controlada, orientando as moléculas de PET nas direções radial e axial, isto é, biorientada, até que se encoste à cavidade do molde de sopro e adquira sua forma final.



Figura 21 – Sopradora de PET [23]

Na última etapa, o produto é retirado ou ejetado da máquina pronto para ser estocado ou envasado.

4.4 RECICLAGEM DO PET

Reaproveitar ou reciclar embalagens plásticas é uma forma de reduzir a quantidade de lixo. Reduzindo a quantidade de lixo, estamos preservando o ambiente e reduzindo os custos para o poder público e para nós cidadãos. Uma boa notícia é o fato de que a reutilização de embalagens de refrigerante para o mesmo fim já é proposto como economicamente viável na atualidade [6].

Quando se recicla um material plástico, é preciso separá-lo por sua cor e por seu tipo. Se não forem separados antes de serem reciclados, os plásticos provocarão danos aos equipamentos de reciclagem e haverá perda da qualidade do produto final, inviabilizando o processo. Os principais contaminantes do PET reciclado de garrafas de refrigerantes são os adesivos (cola) usados no rótulo e outros plásticos da mesma densidade, como o PVC, por exemplo. A maioria dos processos de lavagem não impede que traços destes produtos indesejáveis permaneçam no floco de PET.

A cola age como catalisador da degradação hidrolítica quando o material é submetido à alta temperatura no processo de extrusão, além de escurecer e endurecer o reciclado. O mesmo pode ocorrer com o cloreto de polivinila (PVC), que não se pode misturar com a sucata de PET, e compõe outros tipos de garrafas; são também contaminantes os rótulos produzidos com o PVC termoencolhível, material que, graças à sua versatilidade e apelo visual, vem sendo utilizado com frequência. O alumínio existente em algumas tampas só é tolerado com teor de até 50 partes por milhão no reciclado.

O PET, nos lixões, entra em contato com metais pesados, considerados perigosos à saúde. Com isso, sua reciclagem de volta à indústria alimentícia é altamente complexa, cara e exige sistemas rigorosos de controle e de fiscalização para evitar todo e qualquer risco de contaminação [7].

A reciclagem de uma tonelada de PET poupa cerca de 5 m³ de espaço em aterros sanitários, utiliza apenas 30% da energia total necessária para a produção da resina virgem, poupa 130 quilos de petróleo (o plástico é um derivado desta matéria-prima) e têm a vantagem de poder ser reciclado várias vezes sem prejudicar a qualidade do produto final [10].

O PET pode ser reciclado de maneiras diferentes: reciclagem química, energética e mecânica.

4.4.1 RECICLAGEM QUÍMICA

Podem-se considerar as possibilidades:

a) separação dos componentes das matérias-primas originais do PET, "desmontando" o polímero, cujo objetivo é a recuperação dos monômeros individuais para reutilizá-los como produtos químicos ou para a produção de novos plásticos [22];

b) reciclagem na constituição de um terceiro produto, como por exemplo, resina alquídica com PET.

4.4.2 RECICLAGEM ENERGÉTICA

O PET pode ser aproveitado como fonte de energia em incineradores, na alimentação de caldeiras e altos-fornos. O PET é material combustível com poder calorífico de cerca de 20.000 J/kg e não exala substâncias tóxicas quando queimado, libera gases residuais como monóxido e dióxido de carbono, acetaldeído, benzoato de vinila e ácido benzóico [7].

4.4.3 RECICLAGEM MECÂNICA [23]

Praticamente todo o PET reciclado no Brasil é pelo processo mecânico, que compreende as etapas: recuperação, revalorização, "*bottle-to-bottle*" e recondensação.

- ✓ **Recuperação:** as embalagens coletadas para recuperação serão separadas por cor e prensadas formando fardos. A separação por cor é necessária para que os produtos que resultarão do processo tenham uniformidade de cor, facilitando assim, sua aplicação e aumentando o preço de mercado. A prensagem visa diminuir o volume para o transporte das embalagens recicladas.
- ✓ **Revalorização:** As garrafas são moídas, resultando em material triturado conhecido como "flocos" de PET. Os flocos mais finos podem ser utilizados diretamente como matéria-prima para a fabricação dos diversos produtos que o PET reciclado dá origem na

etapa de transformação. Pode ser valorizado ainda mais, transformando o floco em granulados de PET reciclado. Desta forma o produto fica muito mais condensado, otimizando o transporte e o desempenho na transformação.

- ✓ **“Bottle-to-Bottle” [24]:** as garrafas de PET pós-consumo são enviadas para um moinho, onde o material é triturado (chamado de “flake”) e atinge um tamanho uniforme. Em seguida, os “flakes” passam por um processo de lavagem múltipla (pré-lavagem, lavagem com soda cáustica a quente e pós-lavagem a quente), visando à remoção de materiais estranhos (rótulos, colas, sujeiras solúveis, outros plásticos, partículas finas de PET, etc.). Sistemas de filtração multi-estágios asseguram que o líquido de limpeza utilizado durante a lavagem é continuamente filtrado, removendo os materiais estranhos. Este processo garante baixos consumos de água e produtos químicos, o que preserva recursos podendo ser considerado ambientalmente amigável e reduzindo custos ao mesmo tempo. Na sequência, os “flakes” são secos utilizando-se do aquecimento gerado em dois trocadores de calor. Posteriormente, os “flakes” são abastecidos no reator de vácuo, onde todas as substâncias nocivas desprendem-se dos “flakes” (descontaminação) sem afetá-los mecânica ou termicamente. Ao final do processo, “flakes” reciclados a níveis de condições para uso em grau alimentício são obtidos, mantendo as mesmas propriedades físicas de um produto virgem. Neste instante, partículas mais trituradas (finas) de PET são peneiradas e ainda outros tipos de partículas, como por exemplo, as coloridas e as metálicas são removidas.
- ✓ **Recondensação:** o processo de recondensação é uma alternativa para minimizar esta deterioração das moléculas de PET, onde grupos carboxila e hidroxila, originados no processo de reciclagem são levados a reagir com outra molécula de alta massa molecular. Esta reação ocasiona um aumento na massa molecular média do polímero. Comparado ao PET virgem, o PET recondensado apresenta curva de massa molecular média com perfil deformado, com um segundo pico extremamente elevado, o que confere propriedades distintas do PET virgem [4].

5) MICRO-ONDAS

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com freqüências entre 300 Megahertz (MHz) (300×10^6 Hertz) e 300 Gigahertz (GHz) (300×10^9 Hertz) e comprimento de onda entre 1 metro (m) e 1 milímetro (mm). São ondas que se situam entre a região de infravermelho e ondas de rádio, sendo utilizadas principalmente para telecomunicação (TV e celulares), radares de navegação aérea e marítima [25].

5.1 RADIAÇÃO POR MICRO-ONDAS

O maior benefício no uso das micro-ondas dá-se pela absorção da energia das micro-ondas por materiais dielétricos e a transformação desta energia em forma de calor no interior destes materiais provocando grande redução da energia utilizada e conseqüente redução nos tempos de processamento. No campo dos processos químicos, observa-se significativa aceleração na cinética das reações, despertando grande potencial de uso para fins industriais [26].

5.2 ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

O espectro eletromagnético é amplo, como se pode observar na Figura 22 e as faixas de freqüência recebem nomes particulares.

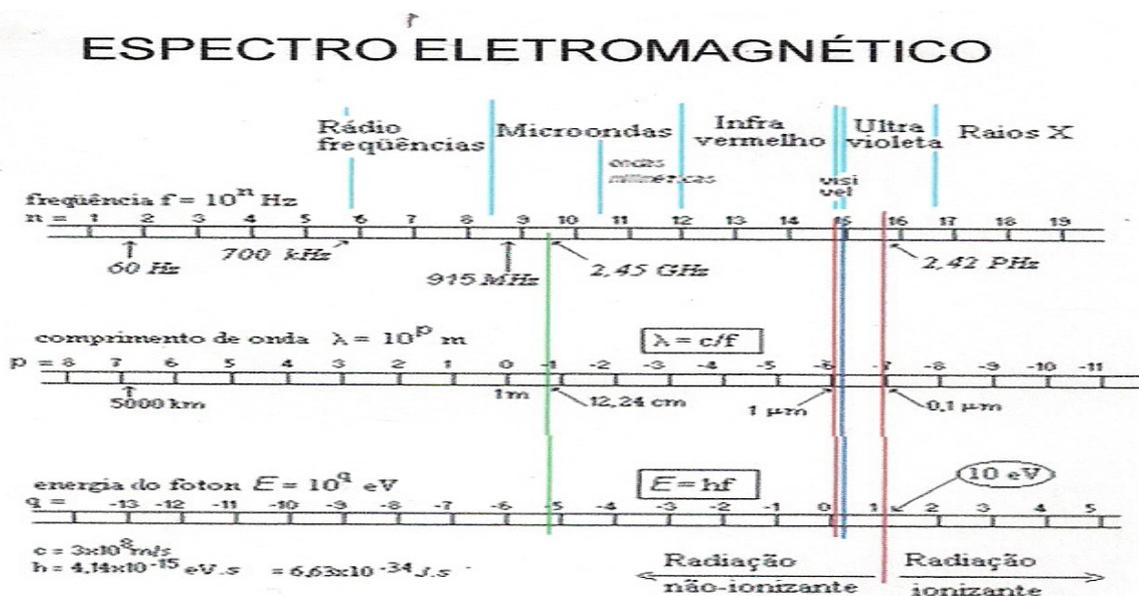


Figura 22 – Espectro eletromagnético [27]

A radiação de micro-ondas [25],[28] é uma radiação eletromagnética, isto é, uma forma de energia que se propaga em linha reta no espaço livre de obstáculos. A onda eletromagnética é caracterizada por: frequência (f), comprimento de onda (λ) ou número de ondas (v).

A forma mais adequada para caracterizar uma onda eletromagnética é a frequência, pois ela é uma propriedade invariante, isto é, não pode ser alterada por nenhum processo linear. Ela representa a velocidade de mudança de fase de uma onda senoidal. Sua unidade no SI (Sistema Internacional) é o Hertz (Hz) e representa quantas vezes um evento ocorre em um segundo. O comprimento de onda é dado pela relação entre a velocidade da onda (v) e a frequência:

$$\lambda = v / f$$

A velocidade da onda muda em função do meio de propagação da onda. Quando esta propagação ocorre no vácuo, a velocidade da onda será a velocidade da luz ($c \approx 3.10^8$ m/s, mais precisamente 299.792.458 m/s):

$$\lambda = c / f$$

A sua unidade é m (usual em espectrometria, nm). O número de ondas, mais usado em espectrometria [27], é o inverso do comprimento de onda. Sua unidade é m^{-1} (usual cm^{-1}).

$$v = 1 / \lambda = f / c$$

A radiação pode ser descrita por um modelo ondulatório (onda eletromagnética) como por um modelo corpuscular (feixe de fótons). Fótons são partículas de massa invariante e nula que se movimentam com velocidade constante e igual à da luz, e apresentam uma quantidade de energia (E) medida em Joules (J) ou eletrônvolt (eV, sendo $1 \text{ eV} = 1,6. 10^{-19}$ J), sendo definida por:

$$E = h.f = h.c / \lambda$$

Onde h é a constante de Planck ($6,63.10^{-34}$ J/Hz).

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, ou seja, que não possuem energia suficiente para arrancar elétrons de um átomo de material biológico que constitui o corpo humano, sabe-se que somente fótons com energia superior a 10 eV conseguem ter efeito ionizante.

Como as micro-ondas estão situadas na faixa entre 300 MHz e 30 GHz, correspondendo a uma faixa de energia entre 10^{-6} e 10^{-4} eV. Analisando a Figura 22, pode-se verificar que as micro-ondas não são radiações de alta energia. Comparando essa faixa de energia com a energia necessária para quebrar ligações químicas conforme mostrado na Tabela 1 percebe-se que as micro-ondas não são capazes de rompê-las estas ligações químicas.

A aplicação de micro-ondas vem ganhando muito espaço em vários setores. Visando evitar interferências nas telecomunicações, há faixas restritas de frequências para o uso em aplicações industriais, médicas e científicas. A Tabela 2 apresenta as faixas permitidas em vários países.

Tabela 1 – Faixas de Energia necessárias para quebrar ligações químicas [25]

Compostos químicos	Energia (kJ/mol)	Energia (eV)
Movimento browniano	1,64	0,017
Ligações de hidrogênio	3,8 – 4,2	0,04 – 0,44
Ligações covalentes C-H	435	4,51
Ligações covalentes C-C	368	3,82
Ligações iônicas	730	7,6

Tabela 2 – Frequências de micro-ondas permitidas para fins industriais [29]

Frequência (GHz)	Tolerância (\pm)	Área em que a frequência é permitida
0,434	0,2%	Austria, Holanda, Portugal, Alemanha, Suíça.
0,896	10 MHz	Grã-Bretanha
0,915	13 MHz	América do Norte e América do Sul
2,375	50 MHz	Rússia, Albânia, Bulgária, CIS, República Tcheca, Eslováquia, Hungria, Romênia.
2,450	50 MHz	Mundial exceto onde é usada a frequência de 2,375
3,390	0,6%	Holanda
5,800	5 MHz	Mundial
6,780	0,6%	Holanda
24,150	25 MHz	Mundial
40,680	25 MHz	Grã-Bretanha

5.3 MATERIAIS E CAMPO ELETROMAGNÉTICO

Os materiais usados em aplicações industriais de micro-ondas são de dois tipos: condutores e isolantes.

Os metais são condutores. A irradiação por micro-ondas induz uma corrente elétrica no condutor, provocando o aquecimento resistivo do mesmo. Metais bons condutores, como alumínio e cobre e ligas como latão, apresentam baixa resistividade em relação às ondas

eletromagnéticas. Sirvam de exemplo as paredes internas dos fornos domésticos de micro-ondas, que permanecem frias enquanto o alimento no forno se aquece. Se o procedimento for demorado, as paredes acabam se aquecendo pelo calor irradiado pelo alimento.

O aquecimento por micro-ondas dos materiais isolantes – também conhecidos como dielétricos, ocorre de outras formas [30]. Um mecanismo possível resulta da polarização induzida. O campo elétrico variável de alta frequência desloca de suas posições de equilíbrio as cargas elétricas do material, causando a formação de dipolos que não conseguem acompanhar as rápidas mudanças de sentido do campo elétrico. O atraso resulta em dissipação de energia, ou seja, aquecimento.

A polarização induzida pode resultar do deslocamento de elétrons ao redor dos núcleos atômicos (polarização eletrônica) ou ser causada pelo deslocamento dos núcleos devido a uma distribuição desigual de cargas nas moléculas.

Há uma classe especial de dielétricos, denominados polares, cujas moléculas, apesar de eletricamente neutras com carga total nula, têm os centros das distribuições das cargas positivas e negativas não coincidentes. Daí resultam dipolos permanentes que podem oscilar sob a ação de um campo elétrico variável, provocando o aquecimento. Em muitos casos a própria assimetria da fórmula põe em evidência a polaridade de uma substância. Como por exemplo, as moléculas da Figura 23:

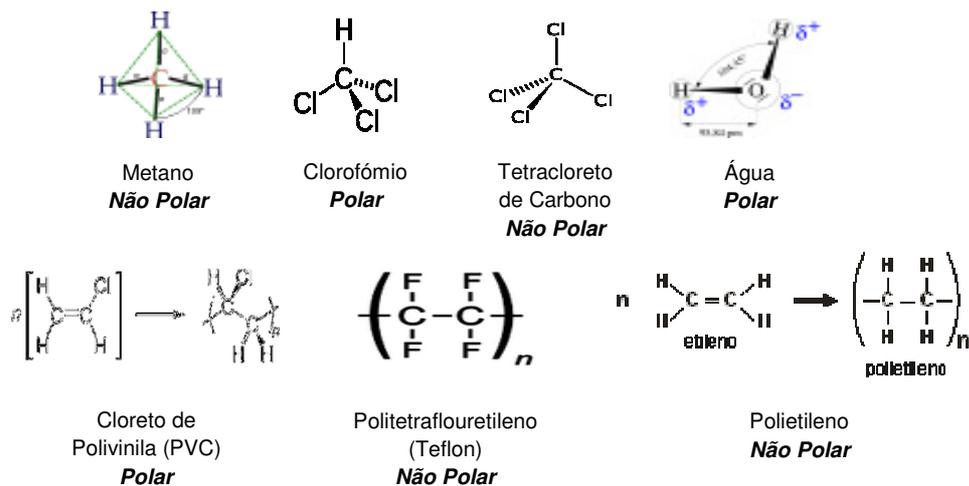


Figura 23 – Moléculas Polares e Não Polares

Pode-se afirmar que na maioria – mas não na totalidade – das aplicações industriais, os materiais processados são dielétricos polares. Basta considerar os inúmeros processos de secagem por micro-ondas, baseados na polaridade da água.

A polaridade de um dielétrico pode ser evidenciada pela medida da permissividade, caracterizada por dois valores: a constante dielétrica relativa ϵ' e o fator de perdas relativo ϵ'' , sendo a permissividade do vácuo tomada como referência. ϵ' é maior do que 1 e ϵ'' é positivo, para qualquer dielétrico.

A constante dielétrica ϵ' relaciona-se com a energia armazenada pelo dielétrico e o fator de perdas ϵ'' com a energia dissipada pelo mesmo. Outro parâmetro usado para caracterizar os dielétricos é a tangente de perdas $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ que relaciona a energia dissipada com a armazenada.

Há tabelas que dão os valores de ϵ' e ϵ'' (ou $\tan \delta$) para um grande número de materiais. Note-se que ϵ' e ϵ'' não são constantes, pois variam com a frequência e com a temperatura.

O exame da Tabela 3 mostra que os valores de ϵ' e ϵ'' variam muito de um material para o outro, como por exemplo, na frequência de 3000 MHz [30],[31], se obtêm diferentes valores para os materiais descritos. Estes valores variam com a mudança da temperatura, conforme exemplificado nas leituras do xilol.

Conclui-se que há dielétricos, como o Teflon, com ϵ'' baixíssimo, que são praticamente transparentes às microondas, enquanto outros, como a água, com ϵ'' elevado, absorvem micro-ondas e se aquecem facilmente.

Tabela 3 - Valores de ϵ' e ϵ'' para diferentes materiais

Dielétrico	T(°C)	ϵ'	ϵ''
Teflon	25	2,1	0,00015
Água Destilada	25	76	12
Água Destilada	95	52	2,4
Etanol	25	6,5	1,6
Tetracloroeto de Carbono	25	2,2	0,0004
Xilol (*)	25	2,5	0,22
Xilol (*)	57	2,4	0,013
Vidro (Pyrex)	25	4,8	0,0054

5.4 AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS [32]

Nos processos de aquecimentos convencionais, a transferência de calor de um corpo quente para um corpo frio ocorre por condução, convecção ou irradiação. Nestes deve-se inicialmente aquecer o equipamento de transferência térmica, para só então, o material receber calor na sua superfície, o qual é transmitido, lentamente, para as camadas internas. Como esta condução de calor é lenta, origina gradientes de temperatura entre a superfície e o centro do material, além de gasto de energia inicial.

O processo de aquecimento através do campo de micro-ondas é mais rápido que no processo de aquecimento convencional. Esta característica é decorrente da capacidade de penetração das micro-ondas em alguns materiais, a qual varia para cada tipo de material e permite o aquecimento no volume de penetração do material ao mesmo tempo em que ocorre o aquecimento da sua superfície. Tanto as camadas externas, como as camadas internas, que compreendem o volume de penetração das micro-ondas, recebem energia eletromagnética, que se transforma em energia térmica.

Uma vantagem do aquecimento por micro-ondas em relação ao aquecimento convencional é a ausência de contato com uma fonte quente, prescindindo, desta forma, de um gradiente térmico para a transferência de energia. O aquecimento por micro-ondas ocorre no interior de forma rápida, bastante homogênea, muito segura, e controlável, economizando tempo e energia.

Ao contrário dos fornos convencionais de convecção, os fornos de micro-ondas aquecem apenas o produto colocado em seu interior e não toda a cavidade do forno que, em princípio, permanece fria durante o aquecimento da carga.

O aquecimento com micro-ondas também permite uma resposta mais rápida para o aumento de temperatura em relação ao aquecimento convencional. Caso seja necessário um aumento de temperatura basta aumentar a potência do campo de micro-ondas, enquanto no aquecimento convencional o processo é bem mais lento, onde é necessário o aquecimento do trocador de calor, e depois o aquecimento do material por condução elétrica.

A transformação de energia eletromagnética em calor, no interior dos materiais dielétricos, ocorre por um conjunto de mecanismos em escala atômica e molecular, entre os quais sobressaem a rotação dipolar e a condução iônica.

a) **Mecanismo de rotação dipolar:** nesse mecanismo, as moléculas bipolares submetidas a um campo elétrico tendem a ter seu bipolo orientado conforme a orientação do campo elétrico. Na faixa de microondas, a frequência é baixa o bastante para que os bipolos moleculares respondam à alternância do campo elétrico e, conseqüentemente, sofram um movimento rotacional. Também a frequência é adequadamente alta para que o bipolo não acompanhe a mudança do campo elétrico com precisão. Conseqüentemente há um retardo entre o posicionamento das fases do campo e dos bipolos. Essa defasagem entre estas orientações causa uma perda de energia por fricção molecular e colisões possibilitando o aquecimento do material dielétrico.

b) **Mecanismo de condução:** nesse mecanismo, os íons presentes em soluções iônicas, sob a ação do campo elétrico, se movem segundo a orientação do campo. Este movimento resulta no aumento do número de choques, que por sua vez resulta em dissipação de energia aumentando a temperatura (transformação de energia cinética em calor). O efeito destes choques é mais intenso que o resultante da polarização bipolar.

Algumas deficiências podem ocorrer com o uso das micro-ondas, como por exemplo, não é possível o aquecimento direto de materiais transparentes (ex.: alguns tipos de plásticos) e materiais opacos (ex.: metais). Entretanto, estes materiais podem ser aquecidos com micro-ondas com o uso de susceptores, como o carbeto de tungstênio ou de silício. Outra desvantagem é de circunstâncias específicas, como descontinuidades no corpo a ser aquecido, que podem resultar na formação de arcos elétricos e plasmas.

Apesar dos equipamentos para aquecimento com micro-ondas ocuparem menos espaço físico do que equipamentos de aquecimento convencional, geralmente têm um custo de implantação maior, além de serem mais complexos (Figura 24).

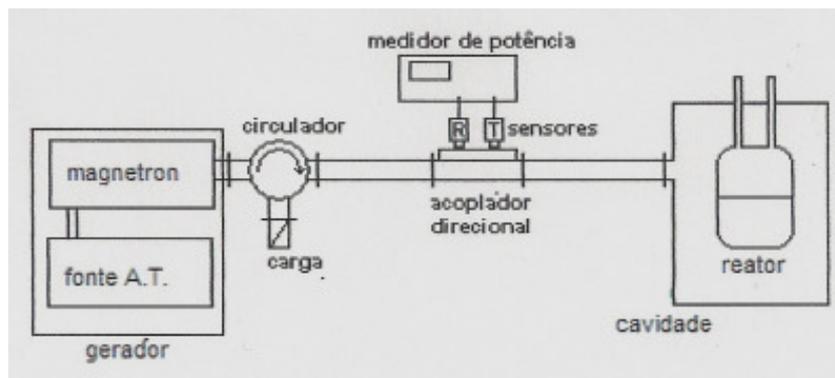


Figura 24 - Equipamento típico para o estudo de reações químicas por Micro-ondas [27]

O objetivo é utilizar um gerador de micro-ondas, constituído por uma fonte de alta tensão e uma válvula tipo magnetron para irradiar um reator químico, colocado no interior de uma cavidade metálica (forno).

Nem toda a potência transmitida pelo gerador é absorvida pelo conjunto cavidade-reator. Uma parte é refletida e é retransmitida de volta para ao gerador. A fim de proteger o magnetron, que pode ser danificado pelo excesso de potência refletida, é utilizado um circulador, dispositivo que só transmite no sentido indicado pela flecha, permitindo a passagem direta da potência do gerador para a cavidade e dirigindo a potência refletida para uma carga dissipativa (“dummy load”).

A introdução de um acoplador direcional e sensores permitem medir separadamente a potência transmitida e a refletida. A diferença das duas é a potência efetiva absorvida pelo reator, descontadas perdas menores na cavidade, que também podem ser avaliadas.

5.5 UTILIZAÇÃO SEGURA DE MICRO-ONDAS

O projeto de cavidades de micro-ondas garante que as micro-ondas sejam contidas dentro da cavidade e só estão presentes quando o equipamento está ligado e com a porta fechada. O vazamento em volta e através da porta é limitado pelo projeto a um nível bem abaixo do recomendado pelos padrões internacionais. Entretanto, o vazamento das micro-ondas pode ocorrer em qualquer equipamento danificado, ou modificado, ou ainda, construídos com projeto não apropriado.

A *International Electrotechnical Commission (IEC)*, o *International Committee on Electromagnetic Safety (ICES)* do *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)* e o

European Committee for Electrotechnical Standardization (CENELEC), determinaram um limite de emissão do produto de 50 watts por metro quadrado (W/m^2) em qualquer ponto a 5 cm da superfície externa do forno [27].

Na prática, as emissões dos fornos de micro-ondas domésticos modernos estão bem abaixo deste limite internacional e têm dispositivos que previnem o risco das pessoas serem expostas às micro-ondas enquanto o forno está ligado. Além disso, a exposição diminui rapidamente com a distância; por exemplo, uma pessoa a 50 cm do forno recebe um centésimo da microonda do que aquela afastada 5 cm. Esses limites de emissão são definidos para testes de conformidade, e não especificamente para proteção contra exposição.

A Comissão Internacional de Proteção contra Radiação Não Ionizante (ICNIRP), composta por um grupo de cientistas independentes, de várias nacionalidades, sem vínculos com os respectivos governos, publicou diretrizes sobre limites de exposição a campos eletromagnéticos (EMF) que compõe o espectro. As diretrizes de exposição na faixa de microondas estão em nível que previne qualquer tipo de efeito adverso à saúde. Os limites de exposição de trabalhadores e do público em geral estão definidos em um nível bem baixo para que não ocorra qualquer aquecimento perigoso proveniente da exposição às micro-ondas. O limite de emissão para fornos de micro-ondas mencionado anteriormente é consistente com os limites de exposição recomendados pela ICNIRP.

A Organização Mundial da Saúde (OMS), Órgão da Organização das Nações Unidas (ONU), recomenda a todos os países a adoção das diretrizes da ICNIRP. No Brasil o mesmo documento, traduzido pela Associação Brasileira de Compatibilidade Eletromagnética (ABRICEM), por solicitação da Agência Nacional de Telecomunicações (ANATEL), serviu de base para a regulamentação em vigor.

5.6 APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS EM PROCESSOS INDUSTRIAIS

A aplicação de maior parte da tecnologia de micro-ondas é na área de telecomunicações. Através das micro-ondas é possível transmitir, através de satélites, informação, som e imagens para qualquer parte do mundo.

A aplicação de micro-ondas em processos industriais está sendo considerada por vários segmentos produtivos, quer para processos de aquecimentos, quer para esterilização de produtos já embalados, ou mesmo para catálise de reações químicas, uma vez que o avanço tecnológico e o aprofundamento das pesquisas científicas estão tornando a utilização de micro-ondas, a cada dia muito mais ampla de alto impacto no aspecto econômico [26].

Atualmente, pode ser encontrada a aplicação de micro-ondas em processos como:

- ✓ secagem de madeira, papel, tinta, couro, produtos têxteis, cerâmica, moldes de fundição, produtos farmacêuticos, plásticos, borrachas, produtos químicos, soja, minérios, etc.;
- ✓ vulcanização de borrachas;
- ✓ cura de resinas e colas;
- ✓ vitrificação de resíduos radioativos;
- ✓ sinterização de cerâmica e vitrocerâmica;
- ✓ processos químicos de síntese;
- ✓ abertura de amostras;
- ✓ desinfestação de sementes;
- ✓ parboilização de arroz;
- ✓ destruição de gases tóxicos;
- ✓ hidrólise ácida ou enzimática;
- ✓ pasteurização.

Na área de processamento de lixo e resíduos, a tecnologia de micro-ondas é utilizada no tratamento de gases e substâncias químicas tóxicas, e na recuperação de metais como ouro, prata e cobre presentes em placas de circuitos eletrônicos.

Na medicina, a tecnologia de micro-ondas está sendo utilizada na área de cirurgias de invasão mínima. As micro-ondas estão sendo utilizadas para matar células cancerosas em mamas e próstatas, e no tratamento de arritmia cardíaca.

Para que não ocorram interferências nas frequências de micro-ondas utilizadas para a transmissão e recepção de informações, e na área de comunicações, algumas frequências são reservadas para propósitos industriais, científicos e médicos (ISM). As frequências mais

utilizadas para propósitos que não sejam para comunicação, são 915 MHz e 2,45 GHz. A frequência de 2,45 GHz é utilizada para diversos tipos de aplicações, dos mais variados, inclusive em fornos domésticos. A frequência de 915 MHz é somente utilizada industrialmente [33].

5.7 MICRO-ONDAS NA QUÍMICA

Vários estudos estão sendo realizados a respeito da aplicação de micro-ondas na área química. Estes estudos visam verificar os efeitos causados pela aplicação do campo de micro-ondas em vários tipos de reações químicas. Já está comprovado experimentalmente que algumas reações químicas, quando expostas ao campo de micro-ondas, além de ter sua velocidade aumentada, apresentam um incremento na sua eficiência. Com estes estudos estão surgindo novas técnicas dentro da química, como por exemplo, a execução de reações químicas com a ausência de solventes. Muitos dos solventes utilizados em processo químicos são tóxicos, e causam problemas ambientais.

Com as micro-ondas há a possibilidade da execução de reações químicas sem solventes, o que contribui na redução da geração de resíduos químicos industriais.

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas fracamente energéticas em relação às radiações ionizantes, mas têm energia suficiente para promover o desemparelhamento de spins de átomos das moléculas, abrindo assim novas opções de mecanismos de reações químicas, via de regra, mais rápidos que os convencionais [34].

Quando reações químicas são aquecidas por micro-ondas, além de todas as informações sobre aquecimento dielétrico ora apresentadas serem aplicáveis, observa-se outro fenômeno: a aceleração das reações químicas.

Há duas vertentes que buscam explicar a causa para esta constatação empírica:

- a) o superaquecimento do meio reagente, causando uma aceleração pelo aumento de temperatura via lei de Arrhenius;
- b) o desemparelhamento de spins de átomos dos reagentes, devido ao campo eletromagnético.

6) RESINAS ALQUÍDICAS

A resina alquídica foi o primeiro polímero sintético a ser utilizado na tecnologia de tintas e revestimentos [35]. Quimicamente, descreve-se como o produto da reação entre polióis, poliácidos, óleos ou ácidos graxos.

Atualmente, os sistemas alquídicos já foram ultrapassados em termos de desempenho por outros tipos de polímeros, como os acrílicos. Entretanto, seguem tendo grande importância devido à utilização de recursos renováveis (óleos e derivados) e infinidade de composições e aplicações possíveis.

As resinas alquídicas são resinas muito versáteis, apresentando alto brilho e excelente adesão, características essenciais a um bom revestimento [36]. Deficiências técnicas, como a secagem lenta, baixa resistência mecânica e reduzida durabilidade ao intemperismo, podem ser minimizadas através da mistura destas com outros tipos de resinas, já que as alquídicas apresentam boa compatibilidade com diversos sistemas poliméricos. O menor custo em relação aos outros polímeros e o menor índice de defeitos de aplicação da tinta também são fatores que elevam o volume de utilização de formulações e fazem com que sejam as preferidas [37].

6.1 COMPOSIÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

Na formulação de resinas alquídicas utilizam-se polióis, poliácidos e óleos ou ácidos graxos. A seguir são descritas características e funções de cada um dos componentes, para melhor compreensão da química envolvida em tal sistema:

- **Óleo:** substância natural, extraída de cereais e sementes, como soja, linhaça e coco. Confere as insaturações necessárias para a reticulação do filme de sistemas alquídicos, assim também determinando o caráter secativo da resina. Os óleos conferem flexibilidade e poder de umectação a pigmentos, porém reduzem a resistência a intempéries do filme.
- **Ácido graxo:** substância natural, derivada dos óleos vegetais. Confere as mesmas características que os óleos, com a vantagem de facilitar o processamento, assim melhorando o controle da reação. Apresenta como desvantagem maior custo e inconstância de qualidade no fornecimento.

- **Polióis:** alcóois de funcionalidade 2 a 4, fornecendo grupos hidroxilas consumidas durante a reação de esterificação, formando então o polímero. Como exemplos pode-se citar: etileno glicol, glicerina, trimetilol propano e pentaeritritol. Em geral, contribuem para a retenção de cor do filme, porém as demais propriedades como flexibilidade, resistência química e física, variam de acordo com a estrutura do polioli.

- **Poliácidos:** ácidos ou anidridos de funcionalidade 1 a 2, fornecendo grupos carboxilas consumidas durante a reação de esterificação, formando então o polímero. Como exemplos pode-se citar: anidrido ftálico, ácido benzóico e anidrido maleico. A contribuição aos filmes também depende da estrutura química, porém genericamente conferem dureza e resistência química.

- **Modificadores:** componentes adicionados durante ou após a polimerização principal, com o objetivo de modificar certas propriedades específicas, como dureza, secagem e resistência química. São considerados modificadores se adicionados em proporção até 10% da massa total. São exemplos: breu, xarope fenólico, isocianato e estireno.

6.2 PREPARO DE RESINAS ALQUÍDICAS

A síntese de resinas alquídicas se dá por polimerização em etapas, onde as macromoléculas são formadas pela reação gradual das matérias-primas, em certa ordem. Cada etapa da reação forma uma espécie de bloco, e o polímero final então é constituído pela união destes blocos [1].

O processo de síntese de resinas alquídicas é direcionado pela presença ou não de óleo no sistema. Caso seja utilizado diretamente o óleo vegetal, é necessária uma pré-reação deste óleo, convertendo-o a uma forma reativa para a seguinte reação de poliesterificação. Esta reação geralmente é efetuada pelo processo denominado de alcoólise. Caso sejam utilizados ácidos graxos, estes já se encontram em forma química adequada para a reação de esterificação formadora do polímero, sendo então tratado como as outras matérias-primas, polióis e poliácidos [36].

Este tipo de polimerização por condensação, mais especificamente esterificação, apresenta como principais características [38]:

- ✓ processamento em alta temperatura, 200 a 250 °C, devido à elevada energia de ativação das reações envolvidas;
- ✓ a cadeia polimérica forma-se vagarosamente, mesmo em condições de aquecimento elevado e catálise, necessitando de horas de processamento;
- ✓ todas as matérias-primas em sua forma inicial de monômeros são rapidamente convertidas a espécies esterificadas de maior massa molecular, dímeros, trímeros e oligômeros em geral (blocos); isto significa que a qualquer instante da polimerização tem-se alta concentração de cadeias em crescimento e baixa concentração de monômeros;
- ✓ massa molecular final moderada em se tratando de um polímero, de ordem inferior a 20.000 usualmente;
- ✓ relativo controle de linearidade, ramificação e reticulação da cadeia polimérica, em função da seleção das matérias-primas e também ordem de reação;
- ✓ a extensão de cadeia se dá através de uma reação preferencial, poliesterificação, podendo também ocorrer reações secundárias de aumento de massa molecular, como polimerização térmica via radicalar;
- ✓ polímero final com larga curva de distribuição de massa molecular, ou seja, ampla distribuição de tamanhos de cadeias.

6.3 CONTROLES DAS RESINAS ALQUÍDICAS

6.3.1 ALCOÓLISE

Em um processo de alcoólise, o óleo, na sua forma de triglicerídeo é convertido à forma de monoglicérido, por meio de reação com polioliol, com catálise básica com hidróxido de lítio ou óxido de chumbo, à temperatura de 230 a 250 °C, sob agitação e atmosfera inerte de gás carbônico ou gás nitrogênio para minimizar a oxidação do óleo [38]. Trata-se de uma reação de transesterificação, representada genericamente na Figura 25.

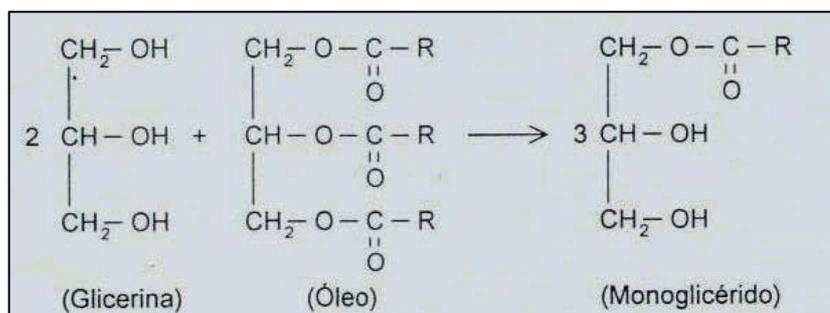


Figura 25 – Representação da reação de alcoólise [1]

A forma triglicéridica do óleo não é diretamente reativa em reações de esterificação, não possui funcionalidade carboxílica ou hidroxílica livre. Já a forma monoglicérido, por conter grupamentos hidroxílicos reativos, participa da poliesterificação, fazendo com que a fração graxa seja incorporada à cadeia polimérica em formação. Além desta conversão à forma reativa, é necessária a pré-reação do óleo, pois o poliácido anidrido ftálico não é solúvel em óleos, mas solúvel em monoglicérido [37].

A reação de alcoólise resulta uma mistura de poliálcool não reagido, monoglicérido, diglicérido e também óleo não convertido (triglicérido). A proporção entre estes produtos depende da relação inicial de óleo e poliálcool, e das condições de reação como catálise, temperatura e tempo [37].

A reação atinge o seu equilíbrio normalmente após uma hora do processo sob temperatura de 230 a 250 °C, quando é então verificado o grau de conversão do óleo na massa reacional por meio de testes empíricos: solubilidade em metanol e/ou aspecto da solução a quente com a adição de anidrido ftálico. Ambos os testes se baseiam no princípio da insolubilidade do metanol ou do anidrido ftálico em óleo, e solubilidade destes em monoglicéridos. Verificada a conversão adequada, o processo segue com a poliesterificação deste produto de alcoólise e outras matérias-primas. Apesar de características finais importantes como viscosidade e propriedades químicas serem influenciadas pela extensão da reação de alcoólise, não há qualquer método genérico que determine com maior precisão o grau de transesterificação, aplicável a resinas com diferentes tipos e teores de óleo [37].

Nesta etapa, além da reação de transesterificação desejada, podem ocorrer reações secundárias que acabam afastando o produto obtido do modelo idealizado. Entre as reações secundárias mais comuns pode-se citar a esterificação de polióis e a polimerização térmica do óleo [36].

6.3.2 ESTERIFICAÇÃO

A partir do produto de alcoólise ou diretamente a partir de ácidos graxos, é conduzida a reação de poliesterificação que origina as resinas alquídicas. Os polióis e poliácidos são adicionados ao meio reagente juntos ou em partes, conforme a necessidade, em função das reações desejadas (formação dos blocos). A reação é conduzida sob agitação em atmosfera inerte de gás carbônico ou gás nitrogênio, a temperatura de 180 a 250 °C, normalmente na

presença de pequena quantidade de solvente da ordem de 2 a 5%. A reação de esterificação é representada na Figura 26 [36].

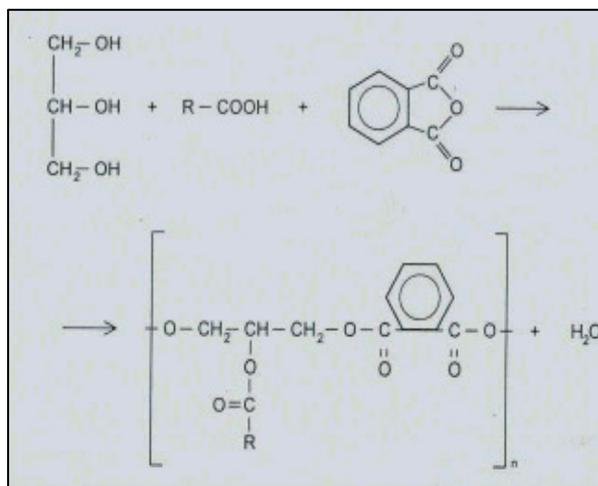


Figura 26 – Representação da reação de esterificação [1]

A água deve ser removida do meio reagente para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, aumentando assim o grau de conversão. Considerando que o meio reagente está em temperatura superior a 100 °C (ponto de ebulição da água), a remoção pode ser efetuada por meio de arraste pelo insuflamento de gás inerte ou por meio de destilação azeotrópica com a adição de solvente apropriado (xilol, tolueno) em teor em torno de 5% sobre peso da carga, em um processo denominado solvente.

O processo com solvente é mais eficiente, requerendo equipamentos adequados para estabelecer o fluxo de solvente e remoção da água formada – conjunto de condensadores e tanque de separação e coleta da água. A maior eficiência de extração da água se observa através de maior rendimento da reação, coloração mais clara do produto final, menor temperatura de esterificação, menor tempo de processamento, melhor distribuição de massa molecular, maior facilidade de limpeza dos equipamentos e diminuição dos resíduos gerados. O vapor do solvente em refluxo também colabora com a inertização da atmosfera, reduzindo a quantidade necessária de gás inerte a ser insuflado, e evita acúmulo de matéria sólida sublimada nos condensadores de refluxo [38].

As reações secundárias de esterificação e polimerização térmica também estão presentes na etapa de esterificação de uma resina alquídica, podendo ser minimizadas com controles de processo como velocidade de aquecimento e temperatura final [1].

6.4 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILME

As resinas alquídicas podem formar um filme de revestimento de superfícies seguindo diferentes mecanismos, de acordo com a composição da resina, da tinta e das condições de aplicação e exposição deste filme.

6.4.1 SECAGEM AO AR (OXIDATIVA) [39]

A transformação de uma tinta alquídica em um revestimento segundo o mecanismo de secagem ao ar, ocorre pela ação do oxigênio (oxidação) nas insaturações presentes ao longo das cadeias graxas, componente presente na estrutura polimérica da resina, originada da fração de óleo vegetal ou ácido graxo de partida.

O mecanismo de oxidação das insaturações é catalisado por metais, adicionados à composição na forma de sais orgânicos como octoatos e naftenatos, convencionalmente denominados de secantes. Com a oxidação, ocorre a reticulação da tinta, transformando a estrutura polimérica linear de partida em uma estrutura tridimensional, de propriedades químicas e físicas distintas. Representação esquemática de reticulação por oxidação na Figura 27.

Neste mecanismo de secagem oxidativa, é importante salientar que a velocidade de secagem da tinta é dependente da estrutura polimérica da resina alquídica. O tipo e teor de óleo determina a oferta e a reatividade das insaturações presentes, e por conseqüência a velocidade de secagem da tinta final. Além disso, o parâmetro de massa molecular influencia de forma global a velocidade de secagem, pois indica o grau de polimerização inicial do filme – quanto maior a massa molecular, menor o tempo de secagem, pois o filme já partiria de um estágio avançado de reticulação.

Durante certo tempo depois de aplicada, a película começa a absorver oxigênio do ar oxidando certos grupos presentes na fração óleo da resina. Esse tempo recebe o nome de período de indução (Figura 27 – etapa 1). Há um período em que o oxigênio atravessa a película, devido à sua atração pelos óleos não saturados, formando peróxidos e hidroperóxidos e nos grupos metileno adjacentes às duplas ligações, que são mais reativos. A decomposição dos hidroperóxidos inicia uma “polimerização em cadeia”, formando novas estruturas (Figura 27 – etapas 2 e 3).

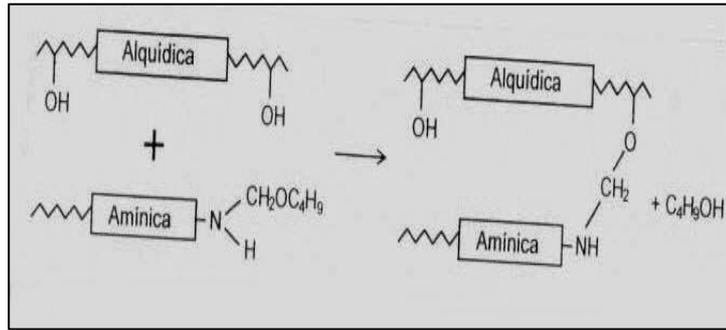


Figura 28 - Representação da reticulação de sistema alquídico em estufa, combinado com resina melamínica [1]

6.4.3 SISTEMA DOIS COMPONENTES [40]

As resinas alquídicas também podem ser combinadas com componentes do tipo isocianato para reticulação da tinta, formando filme a temperatura ambiente. Neste sistema, a resina alquídica deve apresentar índice de hidroxila entre 100 e 200 mg KOH/g de sólidos, a ser reagido com poliisocianatos, conforme demonstra a Figura 29, representação esquemática deste tipo de reticulação.

Neste caso, o componente contendo a resina alquídica é misturado ao componente contendo o isocianato, instantes antes da aplicação (sistema bi componente), a partir de quando já se tem início a reação de reticulação do sistema.

Estes sistemas apresentam propriedades muito superiores, se comparados com o sistema alquídico convencional, como por exemplo, dureza, adesão, resistência química, secagem e durabilidade em exposição às intempéries.

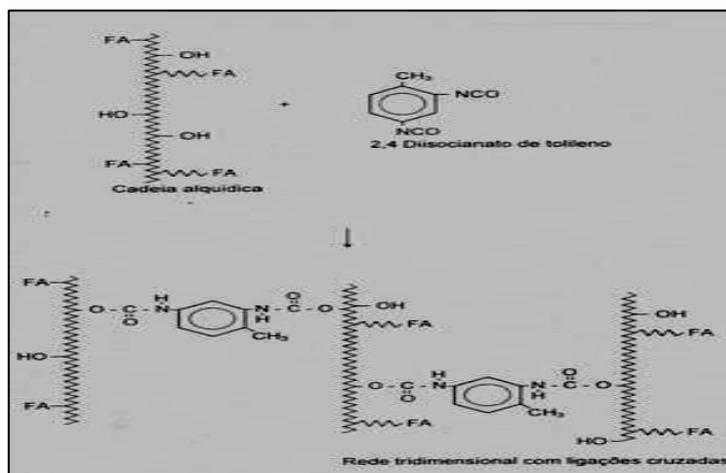


Figura 29 – Representação reação de reticulação em sistema alquídico bi-componente, cura com isocianato [1].

7) TINTAS

Tinta é um produto líquido, geralmente viscoso, constituído por um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies [40].

A tecnologia de tintas e vernizes não deve ser subestimada. Envolve conhecimentos de diversas ciências, como química orgânica e inorgânica, físico-química e química de superfícies, reunindo vários conceitos em um único produto. O binômio custo-benefício justifica a importância. Como exemplo, pode ser citado o caso de tintas automotivas, que com uma espessura de 75 micrômetros, representa apenas 0,8% do valor total de um veículo mediano, e além do efeito estético conferido, protege contra a corrosão.

Um filme de tinta, com espessura 10 vezes inferior a de um fio de cabelo, reveste uma embalagem metálica destinada a armazenar alimentos, conferindo proteção à própria embalagem, e mantendo propriedades como assepsia, sabor e odor do alimento ali armazenado, garantindo o caráter nutricional deste [1].

7.1 COMPOSIÇÃO DAS TINTAS

De um modo geral, as tintas são compostas por [1],[35],[40]:

- **Resina:** componente das tintas que desempenha uma função de grande importância na formação da camada, agregando os demais constituintes sólidos como os pigmentos, os aditivos e as cargas. Confere as propriedades necessárias à estética e proteção do substrato, como formação de camada, retenção de cor, brilho, rigidez, resistência à ação da água e produtos químicos, etc.
- **Pigmento:** são partículas finas que conferem propriedades como a cor, a opacidade, durabilidade, resistência à corrosão, etc. Apresentam-se nos mais diversos tipos, cujas características variam em função da sua estrutura química, aspectos físicos e óticos.
- **Cargas:** são substâncias que servem para melhorar certas características das tintas, como por exemplo: reologia, neutralizar acidez das resinas, suspensão de pigmentos, resistência

à umidade, dureza superficial, etc. Também podem ser utilizadas para baixar a densidade ou o custo total de uma tinta. Alguns dos tipos mais comumente usados são carbonato de cálcio, caulim, mica, talco, sulfato de bário e dolomita.

- **Solvente:** tem por finalidade formar, com as substâncias a serem dissolvidas, soluções homogêneas. A solvência se manifesta de duas maneiras: pela miscibilidade do solvente com a resina e pela eficiência que o solvente tem em reduzir a viscosidade desta resina. É usado numa tinta para se obter uma aplicação uniforme.

- **Secantes:** os secantes são sais metálicos de ácidos orgânicos que atuam como aceleradores do processo de oxidação e polimerização de óleos e veículos usados na fabricação de resinas alquídicas. A parte orgânica compreende ácidos naftênicos, octóicos, graxos resinosos ligados a metais como ferro, cobalto, manganês, cálcio, etc.

- **Aditivos:** são aquelas substâncias que, ao serem adicionadas à formulação, atuam de forma complementar ou adjuvante das funções desempenhadas pelos principais componentes sólidos e líquidos da camada, no caso os pigmentos, as resinas e os solventes. Como exemplo, listamos os dispersantes/molhantes, que melhoram e facilitam a umectação e a dispersão dos pigmentos; os antioxidantes, que inibem a formação de pele; os antiespumantes e os alastradores, que facilitam a aplicação da camada.

7.2 PROCESSO PRODUTIVO

Os estágios de produção de uma tinta obedecem a uma sequência pré-estabelecida, a qual tem fundamental importância na obtenção da estabilidade e homogeneidade desta mistura. O fluxograma da figura 30 ilustra este processo:

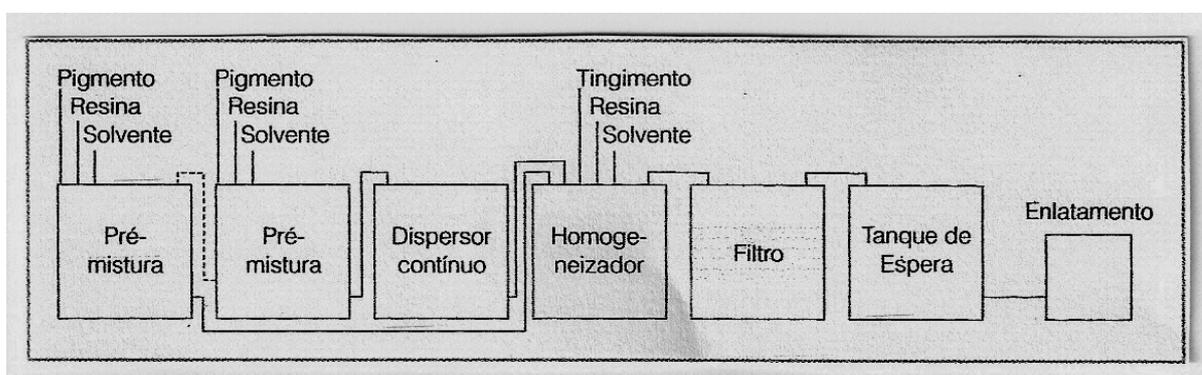


Figura 30 - Fluxograma de Processo Industrial de tintas [1]

7.2.1 PRÉ-MISTURA

Esta etapa visa principalmente realizar a incorporação dos pigmentos, de modo a que todas estas partículas sejam envolvidas pela resina presente na fórmula, num processo denominado umectação. Por se tratarem de materiais particulados, os pigmentos possuem capacidade de absorção de líquidos, quando adicionados à resina e ao solvente da mistura.

Os pigmentos entregues para as indústrias de tintas, geralmente apresentam aglomerados, causados por diversas razões (Figura 31):

- ✓ depósitos intersticiais remanescentes da evaporação da água de cristalização do pigmento, resultantes dos processos de fabricação;
- ✓ sinterização das partículas durante a fabricação, ocasionadas pelas altas temperaturas de processo na fabricação;
- ✓ elementos superficiais indesejáveis como ar, umidade e gases adsorvidos de difícil remoção;
- ✓ compactação ocorrida durante o processo de empilhamento das sacarias durante a armazenagem.

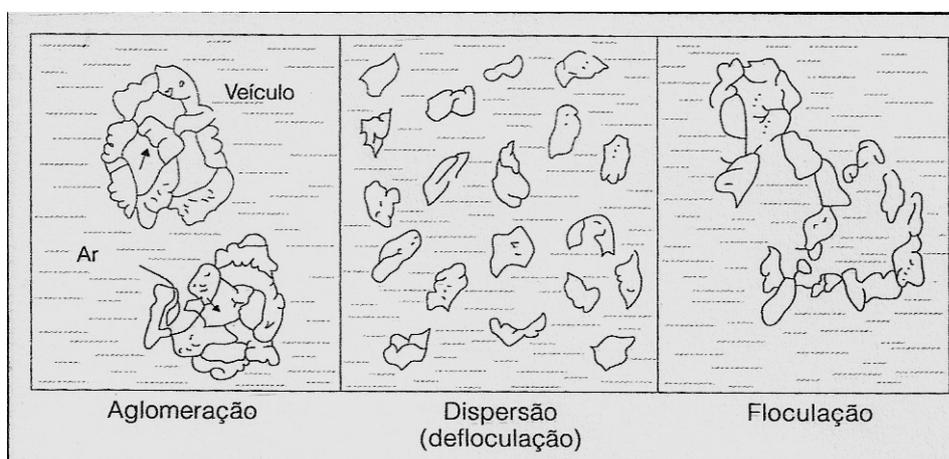


Figura 31 – Aglomerados [41]

Nesta etapa de pré-mistura se realizam simultaneamente os processos de umectação e separação dos aglomerados (dispersão) dos pigmentos, provocando, a seguir, a estabilização na resina escolhida. Essa capacidade de umectação, dispersão e estabilização são ampliadas com o uso de aditivos dispersantes, os quais facilitam a remoção de elementos superficiais indesejáveis.

O propósito da dispersão é quebrar os aglomerados mecanicamente, permitindo maximizar a umectação da superfície interna/externa de cada partícula. Um dos sistemas mais simples utilizados para este fim na indústria de tintas é a dispersão em equipamentos de alta velocidade através de discos dispersores.

O Disco Dispersor de alta velocidade (conhecido como “*cowles*”) é um disco serrado com bordas alternadas (figura 32) montado em um equipamento com eixo de alta rotação (figura 33) montado verticalmente colocado em um tanque cilíndrico.

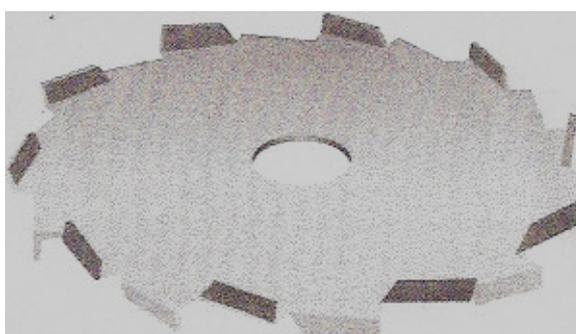


Figura 32 – Disco Dispersor [42]

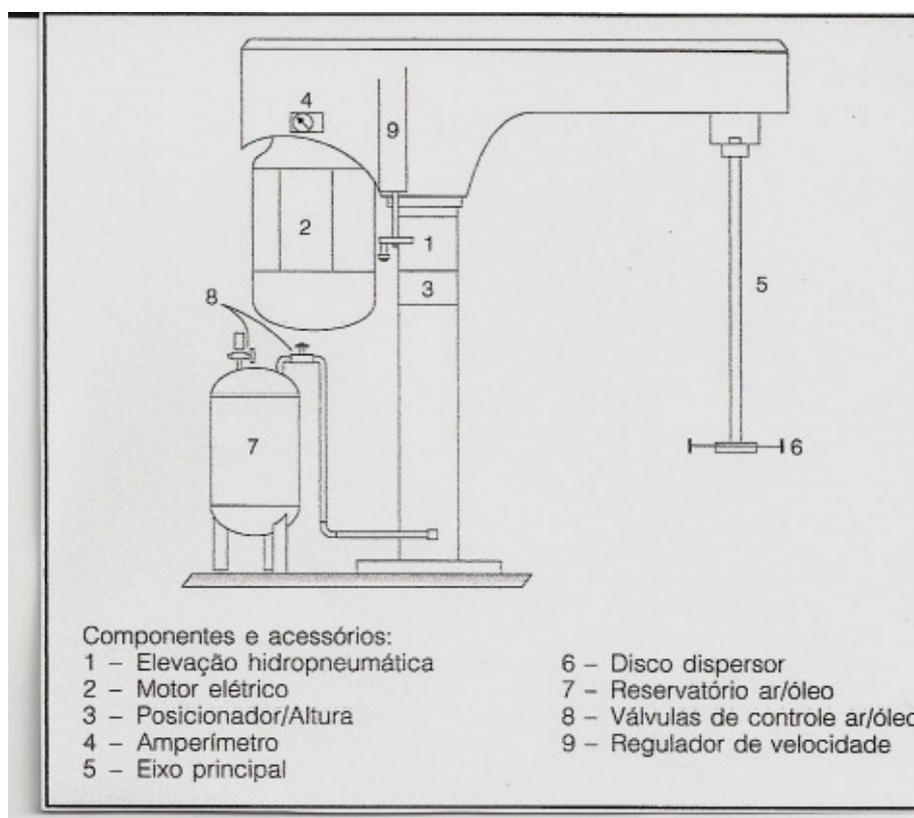


Figura 33 – Equipamento dispersor [42]

A melhor relação velocidade/dispersão neste trabalho é dada considerando a relação entre o diâmetro do disco dispersor (na figura 34 representado por 'D') e o posicionamento deste dentro do tanque de mistura. Quando o dispersor de alta velocidade está operando adequadamente, uma matriz giratória de circulação (chamada de vórtice) é induzida pela rotação da lâmina de impulsão.

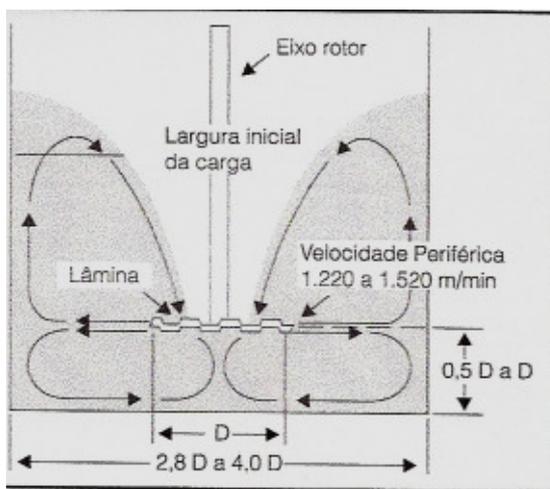


Figura 34 – Posicionamento correto do tanque dispersor [41]

O vórtice deve ser tal que uma partícula localizada na superfície vá ao fundo antes de completar uma revolução no tanque de mistura. Este tanque deve ser livre de placas defletoras e cantos vivos.

7.2.2 DISPERSÃO (MOAGEM)

No processamento de tintas, o termo Dispersão é usualmente entendido como Moagem. A melhor definição para dispersão de um pigmento é a incorporação na condição finamente dividido a uma resina, para produzir uma mistura homogênea de partículas.

Para este processo de dispersão, são utilizados dispersores contínuos usualmente chamados de “moinhos horizontais”. Tratam-se de equipamentos divididos em dois componentes:

- estacionário: é uma câmara cilíndrica horizontal montada com um eixo perpendicular longitudinal, que conserva os elementos de moagem em seu interior (figura 35);
- rotacional: é a parte giratória composta pelo eixo rotacional provido de uma série de

discos anulares montados equidistantemente (figura 36).

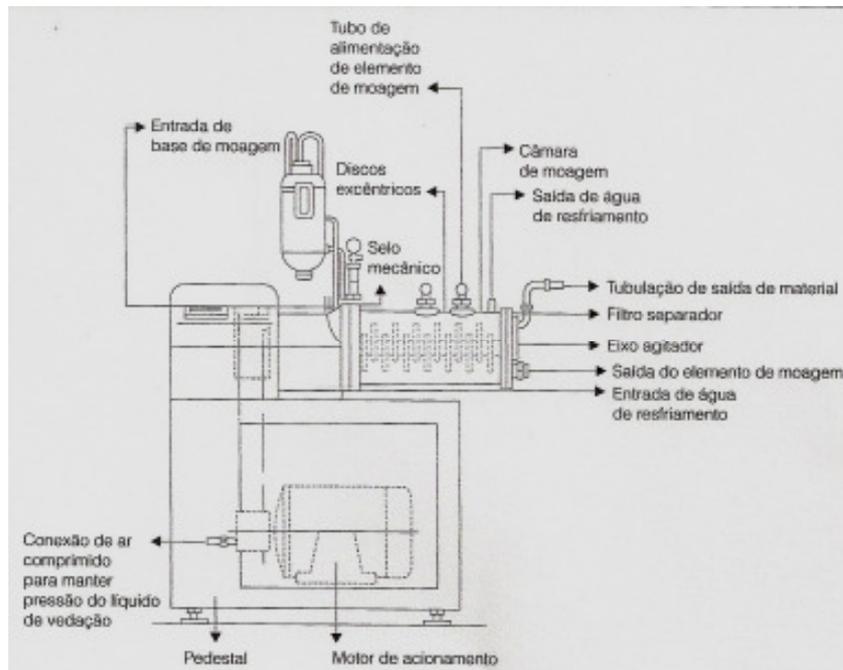


Figura 35 – Moinho Horizontal [43]

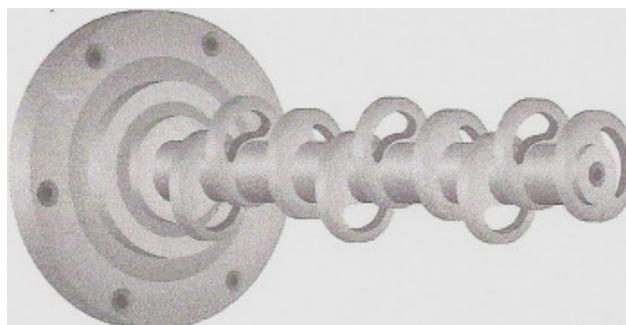


Figura 36 – Eixo Moinho Horizontal [43]

A base de moagem pré-dispersa é bombeada para a câmara do moinho. Esta mistura deve ser homogênea e é agitada por um rotor acoplado ao eixo de multidiscos excêntricos. A base de moagem passa por uma zona de cisalhamento (atrato), na qual a quebra dos aglomerados e é então separada do elemento de moagem por sistema de filtro ou peneira localizado no lado oposto ao da alimentação.

7.2.3 COMPLETAGEM [1]

Implica na adição à base de moagem de solventes, resinas ou veículos para dar à tinta as

condições satisfatórias de aplicação. Esta etapa, apesar de parecer simples, deve ser realizada atentamente, de modo a evitar problemas sérios de compatibilidade entre a base de moagem e a resina utilizada na completagem, efeito este chamado de “Choque Coloidal”.

Este termo define uma condição inadequada, que aumenta quando dois veículos diferentes são colocados abruptamente em contato íntimo, seja por diferenças nas próprias resinas, diferenças de viscosidades, tensão superficial, temperatura e outros aspectos, podem comprometer totalmente a uniformidade na mistura da tinta, quebrando a dispersão do pigmento e a estabilidade da resina.

As dificuldades mais comuns nesta fase são:

a) separação da resina de um pigmento: ocorre quando a maior quantidade de solvente ou resina utilizada na completagem, rico em solvente, é colocada inadvertidamente em contato com uma menor quantidade de base de moagem rica em resina;

b) reparação por solvente: migração e interdifusão imediata do solvente de uma resina rica em solvente, para outra pobre em solvente, formando uma fase intermediária, e floculando (desestabilizando) a dispersão do pigmento;

c) sedimentação: é a quebra da estabilidade da dispersão de forma acentuada, o que pode ser evitada quando a base de completagem é adicionada à base de moagem em vigorosa agitação.

Para se eliminar estas dificuldades, deve-se adicionar o solvente ou o veículo à base de moagem sobre vigorosa agitação (figura 37) e formular (base de moagem e completagem), respeitando-se os limites de tolerância das resinas aos solventes empregados.

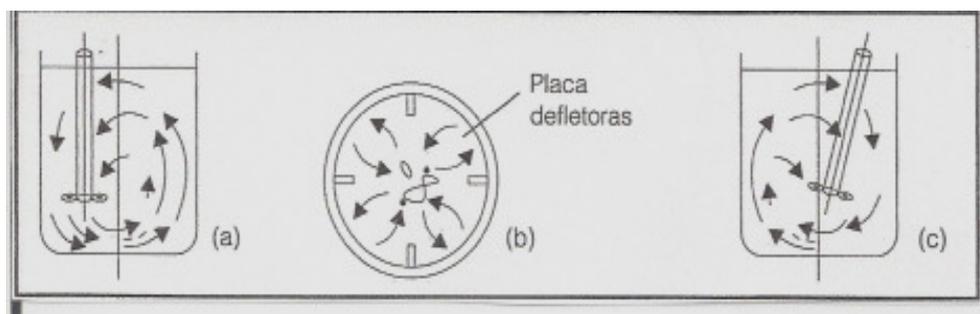


Figura 37 – Tipos de Fluxos em tanques de completagem [40]

7.2.4 FILTRAÇÃO [44]

Para oferecer tintas, vernizes e similares de qualidade e com durabilidade, e para maximizar aparência e resistência à corrosão, os contaminantes devem ser eliminados das tintas antes da aplicação. Para isso, as indústrias fabricantes do segmento utilizam filtros (Figura 38) que deixam o produto final perfeito para o envase. Sendo utilizado durante o processo, um sistema adequado de filtração irá remover os contaminantes, melhorando as propriedades e os problemas mais comuns por excesso de partículas sólidas (grandes ou pequenas aglomeradas), presença de contaminantes deformáveis (óleo, géis, silicones) e fibras, evitando defeitos futuros de pintura, além de melhorar aplicação, aumentar a qualidade estética e reduzir os custos de manufatura.



Figura 38 - Sistema de filtro [44]

7.2.5 ENVASE

O envase é a etapa onde a tinta já pronta é bombeada para equipamentos dosadores (Figura 39), que as colocam nas embalagens apropriadas, as quais serão destinadas aos consumidores finais. As tintas são usualmente envasadas em embalagens metálicas com capacidade de 3,6 litros, chamadas de galão, ou ainda em múltiplos deste volume.



Figura 39 - Envasadora rotativa para tintas [45]

7.3 Repintura Automotiva [1]

Com o desenvolvimento, produção e vendas dos veículos automotores surgiram várias necessidades do pós-vendas, entre elas a necessidade de manter, reparar e repintar, uma vez que estes veículos não poderiam voltar para a indústria para conserto na linha de produção.

A repintura automotiva como indústria organizada surgiu para atender esta necessidade, pois, quando os veículos começaram a circular e os choques aconteciam era necessário reparar e pintar novamente. O grande desafio era fazer com que o veículo ficasse com a aparência igual ao veículo novo, o que gerou o desenvolvimento de diferentes tecnologias aproveitando os avanços da indústria. Visando ampliar o uso destes materiais nas mais variadas regiões de pós-venda foi necessário também desenvolver e treinar os pintores para pintar com qualidade automotiva.

A evolução e o desenvolvimento da repintura como atividade profissional, acompanharam uma evolução dirigida pelo crescimento tecnológico de produtos a processos, conforme apresentado na tabela 4:

Tabela 4 – Evolução Tecnológica dos Produtos para Repintura Automotiva [46]

Ano	Tecnologia	Característica
1920	Esmalte Sintético com secagem ao ar	Alto Brilho inicial. Processo de secagem final da tinta demorava, em média, uma semana.
1922	Laca Nitrocelulose com secagem ao ar	Baixo brilho inicial. Processo de secagem final da tinta demorava algumas horas. Necessidade de polimento.
1925	Pigmento Dióxido de Titânio	Tipo Anatase, primeiro pigmento branco com alto poder de cobertura.
1930	Resinas para secagem à estufa	Melhores secagem e brilho iniciais. Mistura com uréia-formaldeído. Substituição das Lacas Nitro celulose nas montadoras.
1935	Pigmentos Coloridos	Pigmentos Azuis de Ftalocianina. Maior oferta de cores com resistência à luz, em cores lisas e metálicas.
1938	Novos pigmentos	Coloridos: Verde de Ftalocianina Branco: Dióxido de Titânio, tipo Rutilo, com maior cobertura e resistência que o Anatase.
1946	Resinas Melamina-Formaldeído	Melhoria na qualidade e resistência dos esmaltes de secagem em estufa
1954	Novos Pigmentos Repintura Automotiva na Europa	Pigmentos coloridos orgânicos de alta resistência à luz e sangramento. Indústrias americanas introduzindo seus sistemas de repintura na Europa Ocidental.
1956	Resinas Alquídicas Não Secativas	Obtenção de Esmaltes Sintéticos de maior brilho e retenção de cor.
1957	Lacas Acrílicas	Melhor secagem, brilho e durabilidade para o mercado de reparação.
1962	Esmaltes Acrílicos de Secagem à estufa nas montadoras	Maior brilho e durabilidade na pintura original.
1970	Lacas Acrílicas Dupla Camada	Introdução do Verniz Incolor para acabamento
1982	Bases Poliésteres de Dupla Camada	Fundo de Efeito Poliéster e Verniz bicomponente para Acabamento.
1984	Esmaltes Poliéster Lisos de Secagem à estufa	Montadora e repintura
1991	Mixing Machine	Sistema Tintométrico de reprodução de cores para Repintura
1997	Bases Poliéster Médio Sólidos Sistemas Base Água na Europa	Melhor poder de cobertura. Legislações sobre VOC.
1999	Sistemas de cura UV	Secagem ultra-rápida

7.3.1 Tintas para Repintura Automotiva [41]

As Tintas para Repintura Automotiva podem ser divididas em três grandes grupos, apresentados na tabela 5:

- a) correção de superfícies (massas de correção);
- b) preparação de superfícies (fundos preparadores ou '*primers*'), e,
- c) acabamentos ('*basecoats*' e vernizes).

Pode-se verificar uma grande variedade de produtos para repintura de veículos automotores, para passageiros e comerciais. O fato a destacar, é ainda a grande participação das resinas alquídicas nestes produtos (destacado na tabela 5, como negrito

itálico). Com aumento gradual da frota em circulação, a necessidade por reparos ou reformas é um potencial certo de crescimento do uso destes produtos, e, por conseqüência, das resinas alquídicas.

Apesar de ser considerada uma tecnologia já bastante conhecida, as resinas alquídicas ainda são as preferidas dos fabricantes. Em função da grande flexibilidade e versatilidade para uso apresentadas pelas resinas alquídicas, os baixos preços das matérias primas, a simplicidade de produção e a regularidade na reprodução dos lotes, pode-se estimar que a vida destes tipos de resinas ainda será muitíssimo longa.

Tabela 5 – Produtos para Repintura Automotiva [47]

Massas de Correção	Resina Base	Característica Principal	Finalidade e uso
Sintética	<u>Alquídica</u>	Secagem lenta	Nivelar superfícies metálicas
Rápida	<u>Alquídica</u> e Nitrocelulose	Secagem Rápida	Nivelar superfícies metálicas
Poliéster	Poliéster	Secagem Extra-rápida	Nivelar superfícies metálicas e plásticas
“Primers”	Resina Base	Característica Principal	Finalidade e uso
“Wash Primer”	Vinílica	Proteção Anticorrosiva	Aplicar diretamente em superfícies metálicas ferrosas alumínio
Sintético	<u>Alquídica</u> Pura e Modificada	Secagem Lenta	Nivelar grandes áreas (ônibus e caminhões)
Rápido	<u>Alquídica</u> e Nitrocelulose	Secagem Rápida	Nivelar áreas menores (retoques)
Poliuretano	<u>Alquídica</u> Modificada ou acrílica	Secagem ao ar e estufa	Nivelar áreas intermediárias (pinturas gerais e retoques)
Para Plásticos	Poliiolefina	Secagem Rápida	Promover aderência acabamentos sobre superfícies plásticas (PP)
Acabamentos	Resina Base	Característica Principal	Finalidade e uso
Laca Nitro	<u>Alquídica</u> modificada e nitro celulose	Secagem rápida; necessita polimento.	Pintura Geral e retoques
Esmalte Sintético	<u>Alquídica</u> pura e/modificada	Secagem lenta; não necessita polimento.	Pintura de grandes áreas (ônibus e caminhões)
Laca Acrílica	Acrílica Termoplástica	Secagem rápida; necessita verniz de acabamento.	Pintura Geral e retoques
Base Poliéster	Poliéster	Secagem rápida	Base de inicial de cores. Necessita a aplicação de verniz de acabamento.
Esmalte Poliuretano	<u>Alquídica</u> modificada ou acrílica	Secagem rápida; não necessita polimento.	Pintura Geral e retoques
Verniz	Acrílica Termoplástica	Secagem rápida; necessita polimento.	Aplicar sobre Laca Acrílica e Base Poliéster
Verniz	Uretano acrílico	Secagem rápida; não necessita polimento.	Aplicar sobre Base Poliéster

8) MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

8.1 MATERIAIS

Para a realização deste estudo foram utilizados os seguintes materiais:

Ácido graxo de soja.

Aguarrás mineral.

Anidrido ftálico.

Dióxido de titânio tipo rutilo.

Fibra cerâmica “*Kaowoll*”.

Glicerina.

Lecitina de soja.

Metanol.

Metiletilcetoxima (solução 1% em xilol).

Octoatos de cobalto, manganês, chumbo e cálcio.

PET pós-consumo em flocos com medida entre 10 e 15 mm, adquirido em cooperativa de reciclagem.

Resina alquídica (50% de sólidos em xilol).

Sabão neutro.

Solução de ácido sulfúrico a 70%.

Solução de fenolftaleína 1% em tolueno.

Solução de hidróxido de potássio 0,1N.

Solução de hidróxido de sódio a 10%.

Solução desengraxante à base de derivado de petróleo.

Solução fenol/1,2-dicloroetano 4:6 (m/m).

Solução de fenolftaleína 1% em tolueno.

Solução sulfocrômica.

Solução tolueno/etanol 1/1.

Xilol.

8.2 APARELHAGENS DE LABORATÓRIO

Para a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes aparelhos:

Argola com mufa - Ø 80 mm.

Bagueta - 300 mm.

Balões volumétricos de 10 mL, 100 mL, 500 mL e 1000 mL.

Balão de fundo redondo – capacidade 6,0 Litros com uma boca central e quatro bocas laterais.

Béqueres de 50 mL, 250 mL, 1000 mL e 4000 mL.

Bureta de 25 mL e 50 mL.

Cápsula de porcelana - Ø 110 mm.

Condensador tipo bolas - 500 mm.

Condensador tipo “*Dean Starck*”.

Embalagens metálicas 0,9L e 3,6L.

Espátula - 180 mm.

“*Erlenmeyers*” de 250 mL e 1L.

Fita adesiva tipo “*Scotch*”

Frasco “*kettle*” de 0,5 L com tampa de 5 bocas 32/40.

Funil analítico - Ø 75 mm.

Funil de adição de 0,5 L.

Funil de “*Buchner*” - Ø 110 mm.

Garra para bureta.

Grindômetro “*Hegman*” – marca “*TKB Erichsen*”.

Haste de agitação.

Haste de vidro com agitador - 330 mm.

Junta de vidro 24/40;

“*Kitassato*” 0,5 L.

Mufa.

Painéis metálicos para pintura, aço carbono medida 40 x 60 cm.

Papel de filtro quantitativo - Ø 110 mm.

Peneira em polipropileno e tela de poliéster - Ø 100 mm.

Pêra.

Picnômetro de 10 mL com termômetro.

Picnômetro de alumínio 100 mL.

Pipetas volumétricas e graduadas de 10, 25 e 100 mL

Pipetador.

Proveta graduada de 100 mL.

Rolha de vidro 24/40.

8.3 EQUIPAMENTOS

Aagitador magnético elétrico Quimis - modelos Q.261.1 e Q.330-2.
Aagitador mecânico elétrico Fisatom - modelo 713.
Aaparelho de câmara úmida marca Equilam.
Aaparelho de névoa salina marca Equilam.
Aaparelho de ultravioleta com umidade marca Equilam.
Aaparelho medidor de Brilho marca “*Glossmeter BYK Gardner*”.
Aaparelho medidor de Brilho marca “*Wave scan DOI BYK Gardner*”.
Aaparelho para aderência tipo “*Cross cutter*”, marca “*BYK Gardner*”.
Balança semi-analítica Marte - modelo: ASF11.
Balança analítica “*Shimadzu*” - modelo AY220.
Banho termostatzado Nova Ética - modelo 521/3D.
Bomba a vácuo “*Gold Sun*” - modelo 0411.
Chapa de aquecimento com agitador magnético Fisatom - modelo: 752.
Cavidade multimodal cúbica com defletor.
Circulador e acoplador direcional.
Compressor de ar marca “*Kaeser*”.
Conversor estático KPS - modelo: MCE-05.
Criptômetro de “*Pfund*” com placa 7.
Cronômetro digital “*Technos*”.
Disco dispersor dentado (“*cowles*”).
Durômetro tipo pêndulo marca “*TKB Erichsen*”.
Equipamento tipo Mandril cônico, marca “*TKB Erichsen*”.
Escala de cor marca “*Gardner*”.
Estufa marca FANEM - modelo 315 SE.
Gerador de microondas “*Cober Muegge*” 2 KW.
Indicador de Temperatura “*Watlow*”.
Manta de aquecimento Fisatom - modelo: 652.
Medidor de potência “*Agilent*”.
Medidor de ph marca Marte.
Moinho vertical de laboratório, com cuba metálica de 1 litro.
Motor para agitação marca Ferrum.
Pistola de pintura marca “*Devilbiss*” – modelo JGA 600.
Regulador de aquecimento Fisatom - modelo: 407.

Selo mecânico.

Serpentina de cobre.

Viscosímetro "*Cannon Fenske*" 75 FGG.

Viscosímetro de tubos marca "*Gardner*".

Viscosímetro tipo copo "*Ford*" fuso 4 com haste e nível.

Telas de "*nylon*" com malha de 130 microns.

Termômetros de -10 a 300 °C.

9) PROCEDIMENTOS

Neste capítulo, descrevem-se as etapas experimentais do trabalho. São apresentadas:

- ✓ as técnicas de preparação de soluções utilizadas na hidrólise do PET;
- ✓ as técnicas para a execução da hidrólise parcial de PET pós-consumo;
- ✓ as técnicas de preparação de resina alquídica com a introdução do PET parcialmente hidrolisado como matéria-prima constituinte;
- ✓ as técnicas de preparação de esmaltes sintéticos para repintura de veículos automotores, utilizando as resinas alquídicas piloto produzidas em laboratório;
- ✓ os métodos analíticos para determinação dos parâmetros qualitativos (ensaios de controle da qualidade, acompanhamento de processos e testes físicos).

9.1 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

9.1.1 SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO A 70% (USO COMO AGENTE HIDROLÍTICO)

Em um béquer de 1000 mL previamente contendo 100 mL de água adicionar 358 mL de ácido sulfúrico 98%, esperar esfriar e transferir a solução para um balão volumétrico de 500 mL, lavar o béquer recolhendo a água de lavagem e avolumar o balão com água.

9.1.2 SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO 10% (USO NA LAVAGEM DO PET)

Dissolver em um béquer 100 g de hidróxido de sódio em água, esperar esfriar e transferir a solução para um balão volumétrico de 1000 mL, lavar o béquer e avolumar o balão com água.

9.1.3 SOLUÇÃO FENOL/1,2-DICLOROETANO 4:6 M/M (USO COMO SOLVENTE DO PET)

Em um béquer de 1000 mL adicionar 4 partes em massa (400 g) de fenol e 6 partes em massa (600 g) de 1,2-dicloroetano. Aquecer brandamente a solução até dissolver todo fenol e desligar o aquecimento, homogeneizar bem a solução e esperar esfriar.

9.1.4 SOLUÇÃO SULFOCRÔMICA (USO NA LAVAGEM DE VIDRARIA)

Dissolver 80 g de dicromato de potássio em 30 mL de água, aquecer brandamente a solução até dissolução total do dicromato. Deixar esfriar e adicionar 460 mL de ácido sulfúrico 98% sob agitação e refrigeração.

9.2 HIDRÓLISE DO PET PÓS-CONSUMO

Nesta seção é descrito como determinar a massa molecular (MM) das frações de PET pós-consumo, através de hidrólise ácida incentivadas por radiação de micro-ondas, em diferentes tempos de exposição.

Pelo fato do PET ser muito resistente à hidrólise, dados publicados [48] indicam que a cinética desta reação é muito lenta. Já é bem difundida a tecnologia de sínteses químicas incentivadas por irradiação por micro-ondas, que apresentam períodos de processamentos mais curtos que com aquecimento convencional. A escolha da hidrólise incentivada por microondas se deu em função da rapidez com que é realizada .

O processo para realização da hidrólise ácida do PET pós-consumo é descrito nos passos abaixo:

- ✓ pesar em frasco “*kettle*” 45 g de PET pós-consumo em flocos;
- ✓ adicionar 300 mL de solução de ácido sulfúrico a 70%;
- ✓ colocar a haste de agitação e fechar o frasco “*kettle*”, tampar 3 de suas bocas com as rolhas de vidro;
- ✓ inserir a haste de agitação por meio de um selo mecânico (Figura 40);



Figura 40 – Reator de Hidrólise

- ✓ colocar o frasco “*kettle*” na cavidade multimodal e fechá-la (Figura 41);



Figura 41 - Frasco “*kettle*” na cavidade multimodal

- ✓ conectar a haste de agitação no agitador mecânico elétrico e ligá-la (Figura 42);



Figura 42 - Equipamento montado

- ✓ conectar a junta de vidro na boca restante e acoplar a um condensador tipo bolas;
- ✓ ligar o defletor, o sistema de refrigeração de água do condensador e do gerador de micro-ondas;
- ✓ ligar o gerador de micro-ondas e ajustar sua potência para 200 W (Figura 43);
- ✓ deixar o equipamento ligado durante o tempo estipulado para cada ensaio;
- ✓ desligar o equipamento, o sistema de refrigeração de água, o defletor e a agitação;
- ✓ abrir a cavidade, retirar o frasco “*kettle*” com cuidado e deixá-lo esfriar;
- ✓ filtrar o PET parcialmente hidrolisado residual;
- ✓ lavar com bastante água corrente para remover a solução de ácido sulfúrico;

- ✓ transferir o PET para um béquer de 1000 mL e adicionar sobre ele cerca de 500 mL de solução de hidróxido de sódio a 10% até pH alcalino, para dissolver o ácido tereftálico aderidos aos grânulos de PET;
- ✓ deixar o PET nesta solução por aproximadamente 15 minutos;
- ✓ filtrar o PET a vácuo e lavá-lo com bastante água até eliminação da soda;
- ✓ colocar o PET hidrolisado para secar na estufa a 100 °C.



Figura 43 - Gerador de microondas

9.3 PREPARAÇÃO DE RESINA ALQUÍDICA COM PET HIDROLISADO

9.3.1 FORMULAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA COM PET

Nesta etapa fez-se a seleção das matérias-primas e a definição das especificações iniciais (tabela 6). Para atingir estas especificações, promoveram-se algumas alterações na composição da resina alquídica (tabela 7). A seguir, propôs-se o desenvolvimento de uma fórmula experimental (tabela 8), a qual foi reproduzida em laboratório, considerando a quantidade de 1 galão de resina (3,6 litros).

Tabela 6 – Especificações Iniciais da Resina [38]

Especificações	Resultados
Densidade	0,920 a 0,94 g/cm ³
Cor	10 Gardner (máximo)
Viscosidade a 25 °C	Gardner Y a Z ₁
Índice de Acidez	Máximo 15 mg KOH/g
Sólidos	46 a 50%
Aspecto	Limpo (transparente)
Resíduo	isento

Tabela 7 – Alterações na Fórmula Básica de Resina Alquídic

Teste n°	Modificação
Fórmula Original	Fórmula Resina Alquídic Original em uso
1	Substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo (sem hidrólise)
2	Substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 3 min com micro-ondas
3	Substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 8 min com micro-ondas
4	Substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo (sem hidrólise)
5	Substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 3 min com micro-ondas
6	Substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 16 min com micro-ondas
7	Substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 20 min com micro-ondas

Tabela 8 – Fórmula Experimental de Resina Alquídic

Matérias Primas	Fórmula Original	Resina Alquídic com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídic com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
		Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Ácido graxo de soja	17,68%	17,68%	17,68%	17,68%	17,68%	17,68%	17,68%	17,68%
Glicerina	13,10%	11,14%	11,14%	11,14%	9,17%	9,17%	9,17%	9,17%
Anidrido Ftálico	20,46%	17,39%	17,39%	17,39%	14,32%	14,32%	14,32%	14,32%
PET	0,00%	5,03%	5,03%	5,03%	10,07%	10,07%	10,07%	10,07%
Xilol (solvente de refluxo)	4,53%	4,53%	4,53%	4,53%	4,53%	4,53%	4,53%	4,53%
Xilol (solvente de diluição)	44,23%	44,23%	44,23%	44,23%	44,23%	44,23%	44,23%	44,23%
Total	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Neste estudo realizaram-se várias alterações na fórmula base apresentada conforme a Tabela 8. Estas alterações visaram introduzir na fórmula da resina quantidades de PET pós-consumo triturado em floco “*in natura*” e parcialmente hidrolisado, conforme a Tabela 7. A partir destas fórmulas experimentais foi possível caracterizar as influências do PET no comportamento e nas características básicas das resinas alquídic.

9.3.2 PREPARO DA RESINA ALQUÍDICA

Os seguintes passos foram executados na preparação da resina alquídic:

- ✓ carregar o ácido graxo de soja, a glicerina, o anidrido ftálico o xilol (solvente de refluxo) e o PET parcialmente hidrolisado no reator de laboratório (Figura 44), sob atmosfera de nitrogênio;



Figura 44 – Reator (balão) de Laboratório

- ✓ aquecer a 200 °C;
- ✓ retirar a água formada durante o processo, utilizando um separador com solvente (“Dean Stark”);
- ✓ manter a 200 °C retirando amostras para determinação do índice de acidez e da viscosidade. Monitorar o curso da reação pelo índice de acidez e a determinação da viscosidade;
- ✓ a reação estará completa quando atingir um valor de ácido de máximo 15 mg KOH/g e viscosidade (medida a 25 °C preparando uma solução de 48% da resina em xilol) resulta em leitura de Y e Z₁ nos Tubos “Gardner”;
- ✓ resfriar a 180 °C e iniciar a diluição com o xileno.
- ✓ ajustar as características finais do produto;
- ✓ filtrar a temperatura de 90 a 100 °C.

9.4 PREPARAÇÃO DE ESMALTE SINTÉTICO AUTOMOTIVO COM RESINA ALQUÍDICA COM PET HIDROLISADO

9.4.1 DIMENSIONAMENTO DA FORMULAÇÃO [41]

Para que a conformação de uma tinta ou produto correlato possa atender sua finalidade de

proteção e estética, os componentes devem combinar-se de uma forma coerente, resultando então numa formulação balanceada, denotando um equilíbrio entre os aspectos de ordem econômica e de aplicabilidade.

9.4.2 SEQÜÊNCIA DA FORMULAÇÃO

A) DEFINIÇÃO DO PRODUTO

Neste estudo foram preparadas amostras de um esmalte sintético de secagem ao ar para repintura de veículos, conforme as especificações iniciais previstas na tabela 9.

B) DESENVOLVIMENTO EM LABORATÓRIO

Nesta etapa fez-se a seleção das matérias-primas e a definição das especificações iniciais (Tabela 9), para desenvolvimento de uma fórmula experimental, a qual foi reproduzida em laboratório, considerando a quantidade de 1 galão de esmalte (3,6 litros) (Tabela 10).

Tabela 9 – Especificações iniciais do esmalte [41]

Especificações	Resultados
Densidade	1,05 a 1,15 g/cm ³
Teor de moagem (Fineza)	7,5 "Hegman" (mínimo)
Viscosidade copo Ford 4	70 a 90 segundos
Cobertura	14 a 18 mm (Placa 7)
% total de sólidos	54 a 57%
Estabilidade em estufa	Sem alterações
Tempo de Secagem Pó	10 a 15 min
Tempo de Secagem Toque	60 min
Tempo de Secagem Manuseio	24 horas
Marca de fita	24 horas
Dureza de Pêndulo "König"	15 segundos
Brilho	Mínimo 85
Distinção de Imagem	Mínimo 60
Aderência	Gr0
Câmara úmida	M1G1
Aderência após câmara úmida	Máximo Gr1
Névoa Salina	Gr0
Ultravioleta com Umidade	Sem alteração
Intemperismo natural	Sem alteração
Flexibilidade	Mínimo 8.75%
Repintura	Sem alteração

Tabela 10 – Fórmula experimental de esmalte sintético

Matéria-Prima	Descrição	Valor (g)	% em massa
Pigmento	Dióxido de Titânio Rutilo	1000	25,12
Dispersante	Lecitina de Soja	15	0,38
Veículo	Resina 50% em Xilol	2400	60,29
Solvente	Xilol	200	5,02
Solvente	Aguarrás Mineral	300	7,54
Secante	Octoato de Cobalto 6%	12	0,30
Secante	Octoato de Manganês 6%	12	0,30
Secante	Octoato de Chumbo 24%	20	0,50
Secante	Octoato de Cálcio 4%	14	0,35
Aditivo	Antipele (solução 1% em xilol)	8	0,20
Total		3981	100,00

C) PREPARAÇÃO DO ESMALTE

Na preparação do esmalte as seguintes etapas foram realizadas:

- ✓ em um recipiente metálico (galão), pesar a resina alquídica e levar este recipiente até um equipamento dispersor contendo um disco dispersor tipo “*cowles*”. Ligar o motor em baixa rotação (300 a 400 rotações por minuto), e adicionar lentamente a lecitina de soja, agitando a mistura até que a lecitina esteja completamente dispersa na resina;
- ✓ a seguir, adicionar lentamente o dióxido de titânio, até que o mesmo esteja disperso na mistura, formando uma pasta homogênea. Se necessário, aumentar progressivamente a rotação do motor. Dispersar por cerca de vinte minutos em alta rotação (1200 a 1500 rotações por minuto).
- ✓ levar a pasta até um dispersor horizontal (moinho), passando o conteúdo do recipiente pelo moinho e coletando em outro recipiente. A cada passe verificar a temperatura de moagem e o grau de dispersão (fineza). Moer até fineza de 5 microns (7,5 “*Hegman*”).
- ✓ utilizar o xileno para limpeza do moinho e outros equipamentos.
- ✓ levar a pasta moída para o dispersor “*cowles*”, e utilizando baixa rotação, adicionar lentamente e em ordem os aditivos (octoatos e antipele).
- ✓ utilizar a aguarrás para ajuste de viscosidade, conforme especificação.

9.4.3 APLICAÇÃO DA TINTA POR PULVERIZAÇÃO

O Esmalte Sintético apresentado neste trabalho foi desenvolvido para aplicação por pulverização. Ao produto é adicionado um diluente para adequar a viscosidade conforme a especificação para permitir a aplicação, e este “fluido” é rompido em pequenas partículas antes que este atinja a superfície a ser pintada, utilizando equipamentos comumente chamados de “Pistolas de Pintura”. São equipamentos utilizados para pulverizar (atomizar) e direcionar materiais como: tintas, vernizes, primers e outros produtos similares a uma determinada área.

A pistola de pintura (figura 45) é acionada através de um gatilho que libera a saída do ar e do produto direcionando o mesmo até a peça. Algumas possuem regulagem de leque para uma distribuição mais uniforme sobre a superfície. Existem vários sistemas de pulverização como convencional (alta pressão), alto volume baixa pressão (HVLP) e outros mais modernos. O reservatório de produto pode ser embaixo (sucção), em cima (gravidade) e sem caneca (tanques de pressão).

O ar utilizado para impulsionar a tinta através da pistola, é gerado em compressores de ar. O compressor é uma máquina utilizada para elevar a pressão estática de um gás. Os compressores mais utilizados são os alternativos (com pistão) e os rotativos (com parafuso).

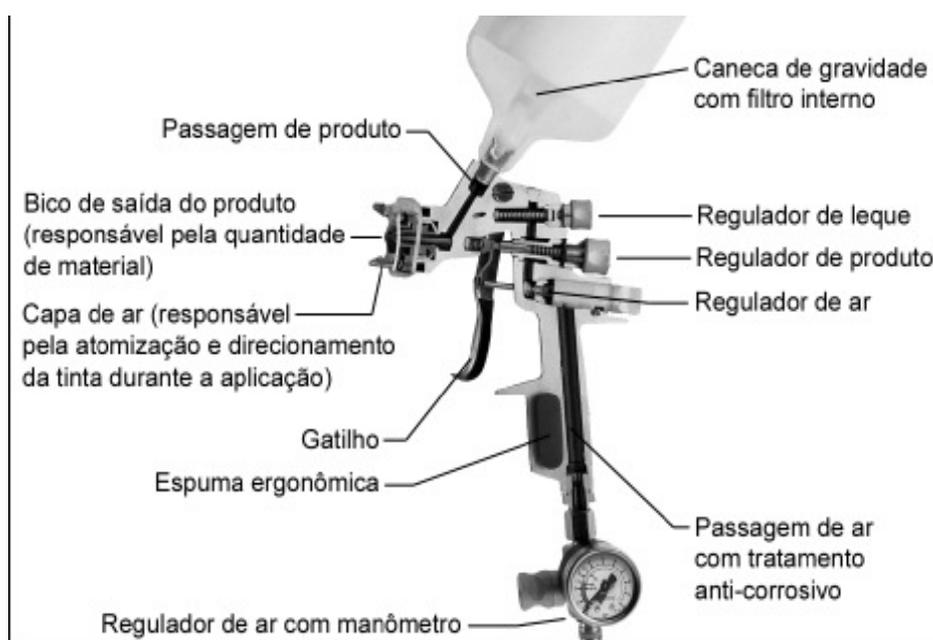


Figura 45 – Componente da Pistola de Pintura [47]

9.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

9.5.1 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES

Em um picnômetro de 10 mL e tarado, adicionar a solução preparada. Pesquisar novamente o picnômetro cheio, e pela fórmula:

$$\rho = \frac{(m_{piccheio} - m_{picvazio})}{Volume_{pic}}$$

determinar a massa específica da solução preparada.

9.5.2 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

Para determinação da viscosidade das soluções, foi executado o procedimento a seguir:

- ✓ montar um banho de água com um béquer de 4000 mL com serpentina, agitação, termômetro e isolamento térmica (Figura 46);

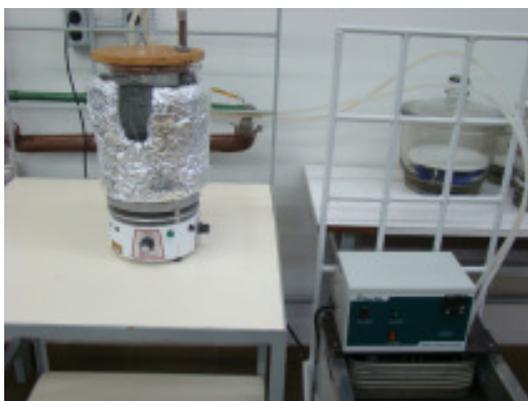


Figura 46 - Sistema para medir a viscosidade

- ✓ devem ser constantes: a altura da coluna do líquido (inclinação do viscosímetro), temperatura do banho, aceleração da gravidade e volume da amostra contida no viscosímetro;
- ✓ lavar o viscosímetro com solução sulfocrômica, enxaguar e secá-lo bem (Figura 47);
- ✓ adicionar a amostra no viscosímetro;
- ✓ colocar o viscosímetro no banho e esperar 15 minutos para que a amostra entre em equilíbrio com a temperatura do banho termostático (Figura 48);



Figura 47 - Viscosímetro “Cannon Fenske” 75



Figura 48 - Viscosímetro no banho

- ✓ determinar o tempo (em segundos) de escoamento da amostra em triplicata, tirar a média dos tempos de escoamento;
- ✓ aplicar a fórmula para determinação da viscosidade:

$$\eta_{amostra} = \frac{\eta_{\acute{a}gua}}{\rho_{\acute{a}gua} \times t_{\acute{a}gua}} \times \rho_{amostra} \times t_{amostra}$$

onde:

$\eta_{\acute{a}gua} (20^{\circ}C) = 1,0050 \text{ centipoises} = 0,1005 \text{ “poises”}$ [49]

$\rho_{\acute{a}gua} (20^{\circ}C) = 0,9982323 \text{ g/mL}$ [49]

$t_{\acute{a}gua} (20^{\circ}C) =$ tempo de escoamento da água em segundos (experimental)

$\rho_{amostra} (20^{\circ}C) =$ massa específica da amostra em g/mL (experimental)

$t_{amostra} (20^{\circ}C) =$ tempo de escoamento da amostra em segundos (experimental)

$\eta_{amostra} (20^{\circ}C) =$ viscosidade da solução em “poise”

9.5.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DE POLÍMEROS

9.5.3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PET HIDROLISADO

Os procedimentos para preparação das amostras de PET hidrolisado são apresentados a seguir:

- ✓ pesar com precisão de mg, em um béquer de 50 mL, aproximadamente 1 g da amostra de PET;
- ✓ adicionar 10 mL de solução de fenol/1,2-dicloroetano 4:6 (m/m);

- ✓ colocar este béquer em banho de água a 60°C até dissolução total do PET;
- ✓ esperar a solução esfriar e transferir para um balão volumétrico de 100 mL;
- ✓ avolumar o balão com solução fenol/1,2-dicloroetano 4:6 (m/m);
- ✓ filtrar toda solução contida no balão volumétrico para remoção de impurezas;
- ✓ em um béquer de 50 mL e de massa conhecida adicionar uma alíquota de 10 mL da solução de PET preparada para determinação de sua concentração real;
- ✓ colocar este béquer em uma cápsula de porcelana com glicerina a 90°C para evaporação do 1,2-dicloroetano, após evaporação deste solvente aumentar a temperatura do banho para 190°C para evaporação do fenol. Evaporar o solvente sob exaustão de ar;
- ✓ após evaporação do solvente do PET, retirar o béquer do banho, esperar esfriá-lo e limpar bem o béquer externamente;
- ✓ pesar o béquer novamente para determinar a massa real de PET utilizada na preparação da solução;
- ✓ a concentração da solução deve ser em torno de 1 g/dL;
- ✓ determinar a massa específica da solução de PET, expressando em g/dL, utilizando um picnômetro de 10 mL (conforme item 9.5.1);
- ✓ determinar a massa de 3 balões volumétricos de 10 mL identificados;
- ✓ transferir a solução preparada para uma bureta de 25 mL;
- ✓ determinar o volume necessário de solução de PET para preparar soluções com as seguintes concentrações: 0,75 g/dL, 0,50 g/dL e 0,35 g/dL;
- ✓ adicionar o volume necessário para preparação destas soluções nos balões volumétricos identificados;
- ✓ avolumar os balões com solução fenol/1,2-dicloroetano 4:6 (m/m);
- ✓ pesar novamente os balões cheios, e pela diferença de massa dos balões determinar a massa específica de cada solução preparada:

$$\rho = \frac{(m_{\text{balãovazio}} - m_{\text{balãocheio}})}{\text{Volume}_{\text{balão}}}$$

9.5.3.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DAS AMOSTRAS DE PET

Adotar o procedimento acima para determinar a viscosidade do solvente e da solução de PET.

- ✓ Aplicar a fórmula para determinar a viscosidade específica (η_{esp}):

$$\eta_{esp} = \frac{\eta_{amostra}}{\eta_{solvente}} - 1$$

- ✓ Com os dados encontrados construir a tabela 11:

Tabela 11 – Tabela de inter-relação Viscosidade x Massa Molecular

Concentração da solução C (g/dL)	Massa específica da solução ρ (g/mL)	Tempo de escoamento (segundos)	Viscosidade (poise) η	Viscosidade específica (η_{esp})	η_{esp}/C (dL/g)
1	ρ_1	t_1	η_1	η_{esp1}	η_{esp1}/C_1
0,75	$\rho_{0,75}$	$t_{0,75}$	$\eta_{0,75}$	$\eta_{esp0,75}$	$\eta_{esp0,75}/C_{0,75}$
0,50	$\rho_{0,50}$	$t_{0,50}$	$\eta_{0,50}$	$\eta_{esp0,50}$	$\eta_{esp0,50}/C_{0,50}$
0,35	$\rho_{0,35}$	$t_{0,35}$	$\eta_{0,35}$	$\eta_{esp0,35}$	$\eta_{esp0,35}/C_{0,35}$
Solvente	ρ_{solv}	t_{solv}	η_{solv}		

- ✓ Construir o gráfico η_{esp}/C (dL/g) X C (g/dL), extrapolar $C = 0$, obtendo-se assim a viscosidade intrínseca ($[\eta]$);
- ✓ Determinar a massa molecular de acordo com a fórmula:

$$M = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}}$$

onde:

M = massa molecular (g/mol)

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca ("poise" - experimental)

K = $0,92 \cdot 10^{-4}$ [49]

a = 0,85 [49]

Os valores das constantes "K" e "a" são apenas para a solução fenol/1,2-dicloroetano 4:6 (m/m) a 20 °C.

9.5.4 CONTROLES DE PROCESSO DA RESINA ALQUÍDICA

O aspecto crítico da síntese de resinas alquídicas é a decisão do ponto final, reconhecer quando a reação está completa. O reconhecimento do andamento da reação se deu por meio de análises de amostras da massa reagente durante o processo, análises estas denominadas de controles de processo.

Na etapa de pré-reação do óleo presente na composição, etapa de alcoólise, se verificou empiricamente o grau de conversão de óleo, fração triglicérido, a ésteres do tipo di e monoglicéridos. Não há método de avaliação normatizado internacionalmente devido ao caráter individual de cada formulação – composição e processo. A análise então foi baseada em métodos empíricos, de eficiência comprovada por testes práticos. A verificação se fez por avaliação da solubilidade do produto de reação em metanol a quente e/ou aspecto da solução a quente com a adição anidrido ftálico.

Na etapa de esterificação do polímero, foram realizadas análises de amostras da massa reagente com o objetivo de acompanhar a evolução da polimerização. Como controles de processo da síntese de resinas alquídicas, as análises de viscosidade, cor e índice de acidez, foram realizadas a cada 60 minutos do processo. Os resultados destas análises forneceram dados relevantes para a tomada de decisão de seqüência ou interrupção da reação, onde esta teria atingido ou não grau de conversão desejado.

Estes métodos empíricos de controle usualmente utilizados no acompanhamento dos processos produtivos das resinas, são apresentados abaixo.

9.5.4.1 SOLUBILIDADE EM METANOL

O procedimento genérico para avaliação do grau de transesterificação do óleo é por meio de teste de solubilidade em metanol, a quente [36]. Cerca de 5 mL de massa reagente foi transferida para recipiente de vidro graduado, proveta como exemplo, sendo adicionado metanol em pequenas porções (máximo 5 mL por adição). A mistura foi homogeneizada a cada adição, sendo verificado o aspecto da solução quanto à transparência. Continuou-se a adição de porções de metanol, até que a solução apresentasse o primeiro aspecto turvo, indicativo de insolubilidade.

O resultado foi expresso em percentagem de metanol adicionado sobre o volume inicial de massa reacional, no momento do primeiro aspecto turvo. Genericamente se toma como resultado aprovativo para alcoólise uma solubilidade equivalente ou superior a 200% ou 300% [1] - solução límpida com a adição de metanol em volume duas ou três vezes superior ao volume de massa reagente inicial do teste. É importante que o teste seja conduzido com os materiais aquecidos, o mais rápido possível, para a obtenção de resultado significativo. A frio, o produto de alcoólise apresenta menor solubilidade em metanol, podendo indicar falso resultado reprovativo.

9.5.4.2 ASPECTO DA SOLUÇÃO COM ADIÇÃO DE ANIDRIDO FTÁLICO [36]

Uma pequena porção da massa reagente foi transferida para recipiente de vidro, copo “*becker*”, sendo adicionado massa proporcional de anidrido ftálico sólido, mantendo a relação em peso de massa reagente de alcoólise/anidrido ftálico prevista na composição global. A mistura então foi aquecida à temperatura determinada para condução da reação de esterificação da etapa seguinte, sendo observado o aspecto da solução formada com a fusão do anidrido ftálico. Foi tomado como resultado aprovativo para alcoólise a formação de solução límpida transparente, indicativo de solubilidade de anidrido ftálico fundido ao meio reagente proporcionado pela alcoólise. Aspecto turvo ou com grumos é indicativo de resultado reprovativo. Este teste tem a vantagem de ter relação direta com a premissa básica para seqüência da reação de polimerização: conversão de óleo a outras espécies formadoras de meio em que o anidrido ftálico seja solúvel.

9.5.4.3 VISCOSIDADE

A avaliação da viscosidade do polímero em formação, dissolvido em tipo e teor específico de solvente, fornece de modo indireto uma noção da massa molecular do produto – do grau de polimerização atingido até o momento. A viscosidade é medida em escala Gardner através de viscosímetro Gardner.

A avaliação em escala Gardner tem como referência a norma ASTM D1545 [50], que determina que uma amostra representativa seja retirada do meio reagente, dissolvida em solvente e teor conforme especificado pela fórmula, e devidamente acondicionada em tubo Gardner padrão. Após estabilização de temperatura em 25 ± 1 °C, a viscosidade da amostra foi comparada à viscosidade de líquidos padrões Gardner, pela observação da velocidade

de deslocamento de bolha de ar interna destes tubos, amostra e padrões, quando invertidos lado a lado.

As viscosidades dos líquidos padrões Gardner são expressas em letras ou letras e números: A5 a A1, seguindo escala de A até Z, e posterior escala de Z1 a Z10. O tubo A5 representa a menor viscosidade e o tubo Z10 a maior viscosidade da escala Gardner. O resultado de viscosidade da amostra foi expresso por duas viscosidades padrões seqüenciais (letra ou letra e número) que apresentam velocidade de bolha imediatamente superior e inferior à da amostra. Exemplo: tubo contendo amostra apresenta bolha com velocidade de escoamento intermediário entre os padrões U e V (seqüenciais) – amostra com Viscosidade Gardner U-V.

9.5.4.4 COR [51]

A cor de uma resina alquídica é conseqüência das matérias-primas da fórmula – tipo, teor e qualidade – e também do processo no que se refere à queima ou oxidação excessiva dos produtos em reação. Foi avaliada segundo a norma ASTM D1544 [51], que estabelece comparação com a escala padrão de cor Gardner.

A amostra foi preparada de maneira análoga à avaliação de viscosidade Gardner, contida em tubo Gardner padrão, tendo a coloração comparada visualmente a tubos padrões de cor Gardner, tendo os cuidados operacionais que permitam comparação direta – grau de incidência de luz sobre os tubos, ângulo de observação. As cores padrões Gardner foram expressas em números seqüenciais de 1 a 18, sendo 1 a cor mais clara e 18 a cor mais escura, evoluindo em escala cromática amarelo-castanha, típica de oxidação de óleo.

O resultado de cor da amostra foi expresso por duas cores padrões seqüenciais que apresentem coloração/tonalidade imediatamente superior e inferior à da amostra. Exemplo: tubo contendo amostra apresenta cor/tonalidade intermediária aos padrões 4 e 5 (seqüenciais) – amostra com Cor Gardner 4-5.

9.5.4.5 ÍNDICE DE ACIDEZ

A avaliação do índice de acidez do polímero em formação, assim como a característica viscosidade, fornece de modo indireto uma noção da massa molecular do produto. Durante

a reação de esterificação, ocorre o consumo da funcionalidade carboxílica (origem da acidez do meio, reagente ácido) para a formação do produto éster.

Assim, o nível de acidez do produto em reação é um indicativo do grau de conversão ou polimerização atingido até o momento. Teoricamente, é possível calcular o índice de acidez de certo ponto de conversão, levando em consideração as massas das matérias-primas, bem como sua massa molar e funcionalidade [1]. Com base nestes cálculos teóricos (Anexo II), se pré-determina o índice de acidez ótimo ou atingível para uma resina alquídica.

O índice de acidez de uma resina alquídica é determinado conforme a norma internacional ASTM D1639 [52], através de titulação. Certa massa conhecida de amostra foi acondicionada em frasco de vidro apropriado para titulação, “*erlenmeyer*” como exemplo, dissolvida em mistura de solvente neutralizado tolueno/etanol 1/1 em volume, acrescida de 3 a 5 gotas de solução de fenolftaleína a 1% em tolueno como indicador. A amostra então foi titulada com solução padronizada de hidróxido de potássio 0,1N, até apresentar ponto de viragem do incolor para róseo. Considerando a estequiometria da reação ácido-base envolvida nesta titulação, o índice de acidez foi calculado pela equação abaixo:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(\text{mL KOH gasto}) \times (\text{normalidade da solução KOH}) \times 56.100 \text{ mg KOH/g sólidos}}{(\text{massa amostra}) \times (\text{teor de sólidos da amostra})}$$

O valor de índice de acidez é expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de resina sólida, que indica de modo indireto o número de equivalentes ácidos por massa de amostra. A expressão de cálculo de índice de acidez apresentada acima já considera as unidades e os fatores de conversão adequados para esta forma de expressão.

O índice de acidez e a viscosidade de uma resina alquídica são características conjugadas, pois ambas traduzem a massa molecular do polímero. A relação entre índice de acidez e viscosidade ao longo do tempo de processamento da resina é inversamente proporcional: com o andamento da reação, tem-se menor índice de acidez devido ao consumo das funcionalidades hidroxílicas com a esterificação, e maior viscosidade devido à menor solubilidade acarretada pelo aumento de massa molecular. Esta relação é representada na Figura 49.

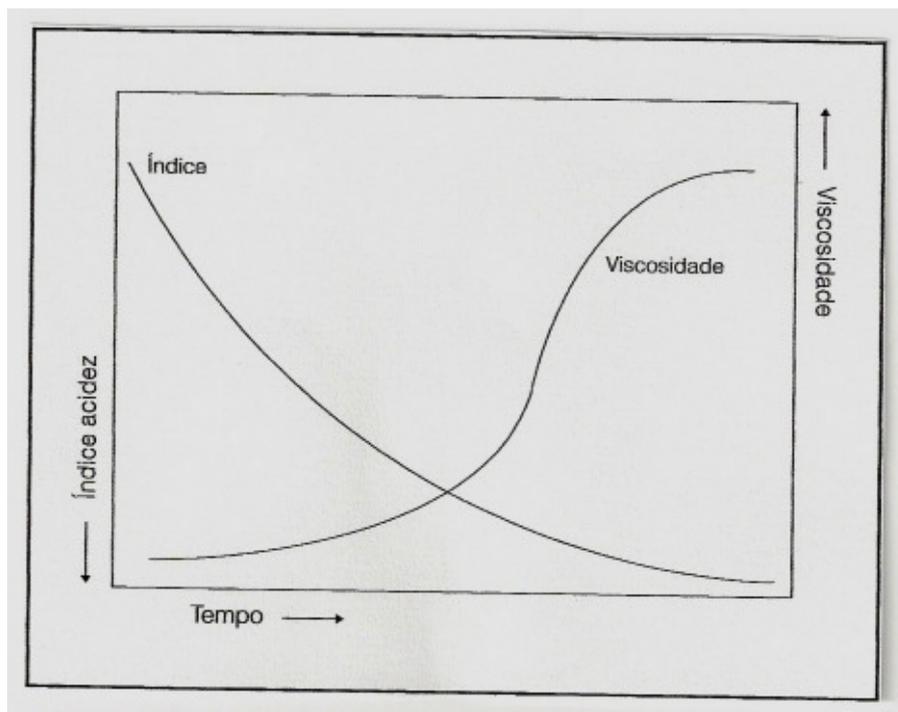


Figura 49 – Comportamento índice de acidez x viscosidade, durante o processamento de uma resina alquídica [1]

9.5.4.6 ASPECTO [53]

A verificação da aparência da resina torna-se uma variável importante, uma vez que qualquer impureza presente após o preparo pode comprometer a desempenho desta. Faz-se então a comparação direta da amostra preparada com outra resina anteriormente preparada e aprovada, buscando visualizar qualquer anomalia de cor ou aparência.

A anomalia mais comum é a presença de turbidez, que é causada pela presença de materiais finamente divididos ou em estado coloidal em suspensão na resina. Tais impurezas podem ser resultantes do processo, como por exemplo resíduos acumulados nos equipamentos (reator, mangueiras, tanques de armazenagem, etc.), ou indicar falhas mais graves, como a presença de materiais não dissolvidos e incompatibilidade entre os componentes.

9.5.4.7 FILTRAÇÃO [44]

A filtração é uma operação vital para a boa qualidade de uma resina. Uma resina limpa contribui consideravelmente para a qualidade do produto final. Após a diluição da resina e

antes da entrega para os testes com os esmaltes, a resina preparada passou por filtros (telas de nylon), com abertura da malha na medida de 130 microns, visando reter partículas não dissolvidas, ou quaisquer outros tipos de impurezas.

9.5.5 CONTROLE DE QUALIDADE DO ESMALTE SINTÉTICO

9.5.5.1 ENSAIOS NA TINTA LÍQUIDA

9.5.5.1.1 DENSIDADE [54]

Este ensaio determina a massa de uma unidade de volume de tinta. O conhecimento da massa específica de uma tinta é importante no controle de qualidade, pois variações nas matérias primas podem ser detectadas através de variações na massa específica.

É realizado em um picnômetro de alumínio, cujo volume é aferido com água destilada. Tendo-se o volume do picnômetro, preenche-se o mesmo com a tinta e pesa-se o conjunto (figura 50). Através da fórmula $d = m/v$, determina-se a massa específica (d) da tinta, cujo resultado usualmente é expresso em g/cm^3 .

9.5.5.1.2 VISCOSIDADE COPO “FORD” [56]

É uma importante propriedade física dos líquidos, sendo a característica desses líquidos em escoar com maior ou menor rapidez, isto é, o grau de resistência de um líquido em fluir. Esta é uma variável fundamental para a aplicação de uma tinta.

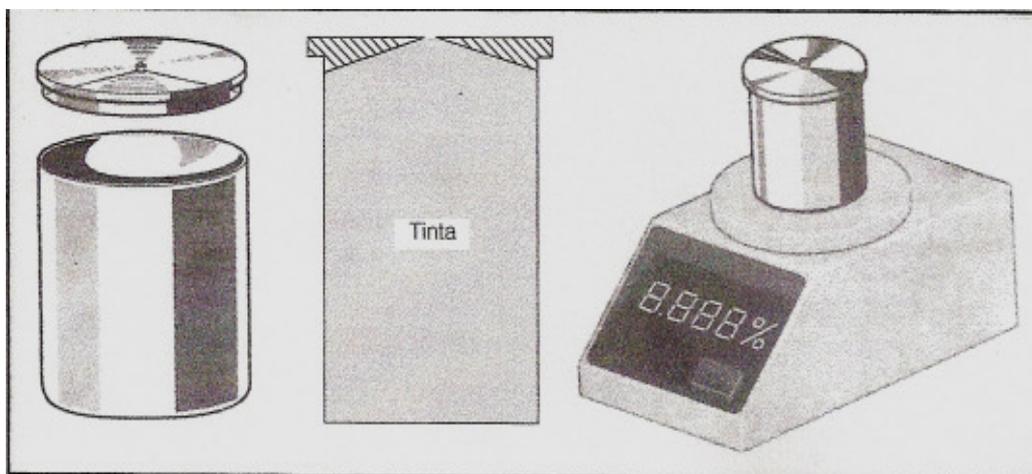


Figura 50 – Picnômetro de alumínio [55]

A temperatura durante a execução é um fator determinante no resultado, pois, pequenas variações na temperatura podem causar grandes variações na viscosidade.

A medição da viscosidade da tinta neste ensaio consiste em se fazer escoar um determinado volume através de um orifício calibrado de um copo de alumínio (Figura 51). O tempo de escoamento, em segundos, desde o instante em que a tinta começa a fluir até o momento em que o fluxo se interrompe, é medido por meio de cronômetro. A faixa precisa de trabalho para este viscosímetro é de 20 a 100 s

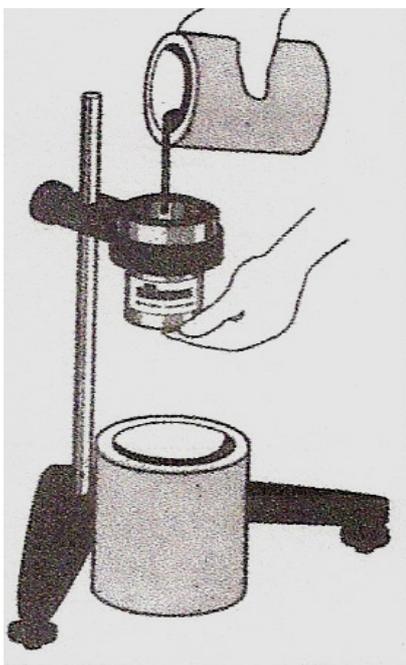


Figura 51 – Viscosímetro Copo “Ford” quatro [55]

9.5.5.1.3 TEOR DE FINEZA – “HEGMANN” [57]

As partículas de pigmentos têm diâmetro na ordem de 5 a 10 μm . Durante a produção, estocagem e transporte, e também devido à umidade do próprio pigmento, estes chegam a ficar compactados ou aglomerados. Por isso, a moagem é importante para a perfeita dispersão destas partículas na tinta.

Pode-se verificar a eficiência da moagem através do seu grau de dispersão, medida que se faz com o aparelho chamado de “grindômetro”. Este aparelho consiste de uma barra de aço inoxidável com um ou duas canaletas em forma de cunha (Figura 52).

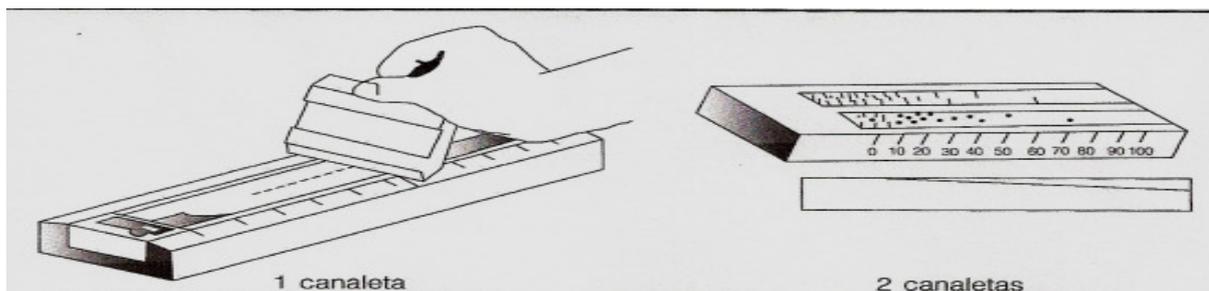


Figura 52 – Grindômetro [55]

A tinta é colocada na extremidade mais profunda da canaleta e puxada com uma lâmina até a outra extremidade. Imediatamente, observa-se contra a luz a presença de pontos sobressaindo na superfície das tintas. Onde os pontos começam a aparecer com maior intensidade lê-se o número gravado no bloco de aço.

Para ilustrar, a figura 53, mostra uma leitura do grau de dispersão de 40 μm . Para medir utilizou-se a posição da seta conde começam a aparecer os pontos. Pode-se expressar o grau de dispersão também em unidades “Hegman”.

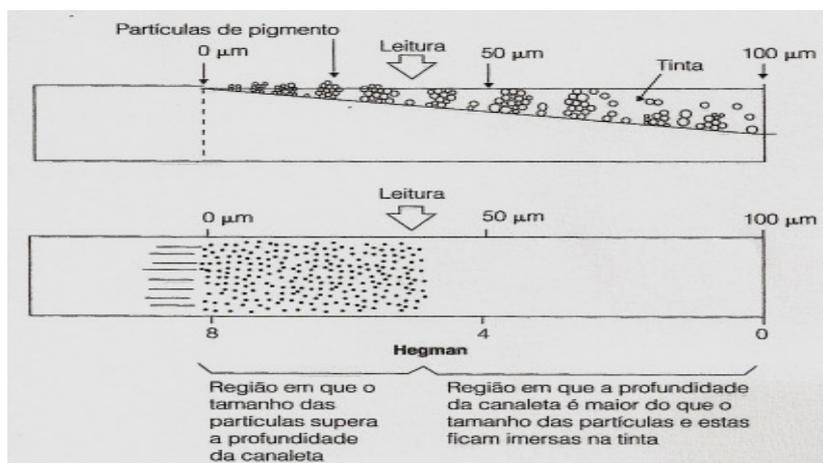


Figura 53 – Leitura do grindômetro e equivalência entre escalas μm x “Hegman” [55]

9.5.5.1.4 PODER DE COBERTURA [58]

Esta propriedade está diretamente relacionada com a capacidade do pigmento em ocultar a superfície sobre a qual foi aplicada a tinta. Dependendo da qualidade, grau de dispersão e teor de pigmento, a tinta pode apresentar significativas diferenças no poder de cobertura. Através da determinação do poder de cobertura, podem-se especificar quantas demãos e em que espessura, serão necessárias para a pintura de certa superfície.

O aparelho que permite analisar o poder de cobertura do pigmento é o criptômetro que consiste de duas placas, uma branca e outra preta, perfeitamente unidas, de maneira a formar uma linha na interface preto-branca (figura 54). Sobre esta interface é colocada uma porção de tinta e sobre esta uma placa de cristal, a qual possui dois calços que fazem com que esta fique apoiada sobre a placa base com certa inclinação.

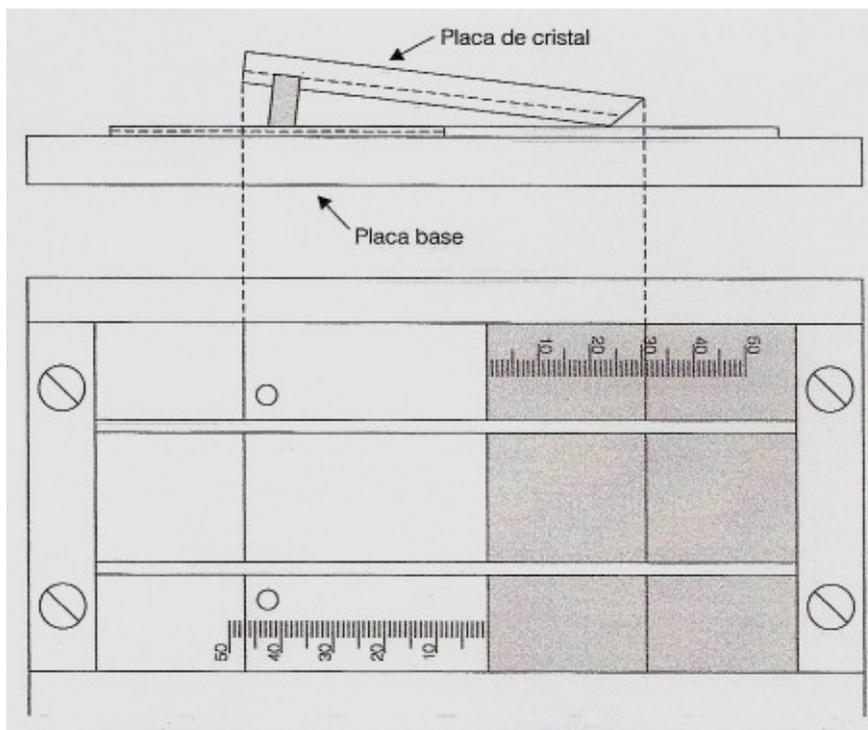


Figura 54 – Criptômetro e esquema de apoio da placa [55]

A placa de cristal é deslocada e com isto consegue-se uma película úmida com maior ou menor espessura, dependendo do sentido de deslocamento sobre a interface. Tintas com alto poder de cobertura necessitarão menor deslocamento da placa de cristal. Na base existe uma graduação em mm que, em uma função do ângulo de inclinação da placa de cristal, dará a espessura da película úmida sobre a interface preto-branca.

9.5.5.1.5 TEOR DE SÓLIDOS [59]

Este ensaio determina o teor, em massa, de matéria que permanece na tinta após a evaporação da parte volátil. Esta matéria é constituída principalmente por veículo não volátil, pigmentos e aditivos não voláteis.

Uma quantidade de tinta é pesada em um copo feito com papel alumínio e deixada ao ar para a evaporação dos componentes voláteis, ou em estufa para acelerar essa evaporação. Após o tempo decorrido e nas condições descritas nos métodos, é novamente pesada e por cálculo simples chega-se ao teor de matéria não volátil contida na tinta.

$$\text{Matéria não volátil (\%)} = \frac{\text{massa do resíduo da evaporação}}{\text{massa da tinta líquida}} \times 100$$

9.5.5.1.6 TEMPO DE SECAGEM [60]

Quando se trata de tintas de secagem ao ar, o tempo necessário para que a peça ou os equipamentos pintados sejam liberados para uso é muito importante, o que pode levar desde minutos, até algumas horas, dependendo do tipo de secagem. A secagem se processa em etapas bem definidas e consecutivas:

- ✓ **secagem livre de pó:** logo após a aplicação o solvente começa a deixar a película e em pouco tempo é possível deslizar com a ponta do dedo, a superfície dessa película e a tinta não mais aderir à pele. Nesse instante, a tinta está seca o suficiente para não aderir partícula de pó do ambiente de aplicação;
- ✓ **secagem ao toque:** fazendo-se uma leve pressão com o dedo sobre a película, não se nota marca na superfície;
- ✓ **secagem ao manuseio:** apertando-se o dedo polegar contra a película de tinta com a máxima pressão do braço, fazendo-se girar a 90°, e a película não sofrer nenhum dano, a tinta estará completamente seca ao manuseio. Este estágio é um dos mais importantes, pois indica quanto tempo após a aplicação pode-se manusear a peça pintada. Serve também de referência para a repintura (demão subsequente).

9.5.5.1.7 MARCA DE FITA [61]

Trata-se de um teste empírico, mas de cunho prático, no qual se aplica uma fita adesiva sobre a superfície pintada, visando realizar um grafismo (desenho ou faixa).

Após a aplicação da tinta deve decorrer um espaço de tempo (geralmente algumas horas), para que a secagem superficial do filme seja suficiente e, quando da finalização do grafismo e a conseqüente retirada da fita adesiva, não se notem marcas da fita na película da tinta.

9.5.5.1.8 ESTABILIDADE ACELERADA [62]

Estabilidade é a propriedade que o produto deve ter em manter-se inalterado durante o seu prazo de validade, possibilitando que o usuário não encontre dificuldade em utilizá-lo.

Um teste prático para verificação da estabilidade da formulação é o chamado “*cold check*”. Consiste em colocar uma quantidade de amostra do produto em um recipiente metálico, próprio para armazenamento de tintas e submetê-lo a uma quantidade de ‘ciclos’ entre estufa e geladeira.

Comumente, são utilizados 10 ciclos de 16 horas a 60^o C e 8 horas em geladeira comum (temperatura aproximada entre 5 e 10^o C). Após estes ciclos, verifica-se o estado da amostra identificando alterações em suas propriedades, tais como:

- ✓ alterações de viscosidade;
- ✓ separação de fases (líquido/sólido);
- ✓ depósito de material sólido no fundo do recipiente (sedimentação);
- ✓ presença de aglomerados no produto (gelificação);
- ✓ formação de película sobrenadante (“nata”);
- ✓ formação de gases;
- ✓ Ataques químicos na embalagem (enferrujamento, escurecimento, etc.).

9.5.5.2 ENSAIOS NA TINTA SECA

Após a aplicação da tinta, obtém-se um filme sólido sobre o substrato no qual foi aplicada. A espessura do filme, o tipo de substrato, a natureza da tinta, o processo de aplicação, as condições de temperatura e umidade durante a secagem e a idade do filme, influem nos resultados dos ensaios.

9.5.5.2.1 DUREZA DE PÊNDULO “KÖNIG” [63]

O aparelho utilizado para este ensaio baseia-se no amortecimento das oscilações de um pêndulo, apoiado sobre duas esferas, ou seja, dois pontos de apoio sobre a superfície aplicada sobre um substrato. O tempo é medido em segundos, desde a liberação do

pêndulo a um ângulo de 6° até a passagem pela última vez ao ângulo de 3°, registrados por meio de um contador eletrônico (figura 55).



Figura 55 – Equipamento de Dureza “König”[55]

9.5.5.2.2 BRILHO [64]

A determinação de brilho é realizada por um aparelho chamado “Glossmeter”. Em tintas, a geometria mais utilizada é a iluminação pela fonte de luz (lâmpada incandescente) e o fotodetector, situados a um ângulo de 60° (Figura 56) em relação à perpendicular do plano do corpo de prova em teste. Assim, quanto mais brilhante for o corpo de prova, maior será a intensidade de luz recebida no fotodetector. A medida pode ser lida em um mostrador analógico ou digital, em unidades de brilho.

Vale ressaltar a interpretação no resultado deste equipamento. Um espelho perfeito refletiria 100% da luz incidente, porém não se deve confundir unidades de brilho com percentagem. Um tinta muito brilhante com cerca de 98 unidades de brilho, tem apenas 9,8% do brilho de um espelho perfeito. Portanto, um espelho perfeito teria 1000 unidades de brilho.

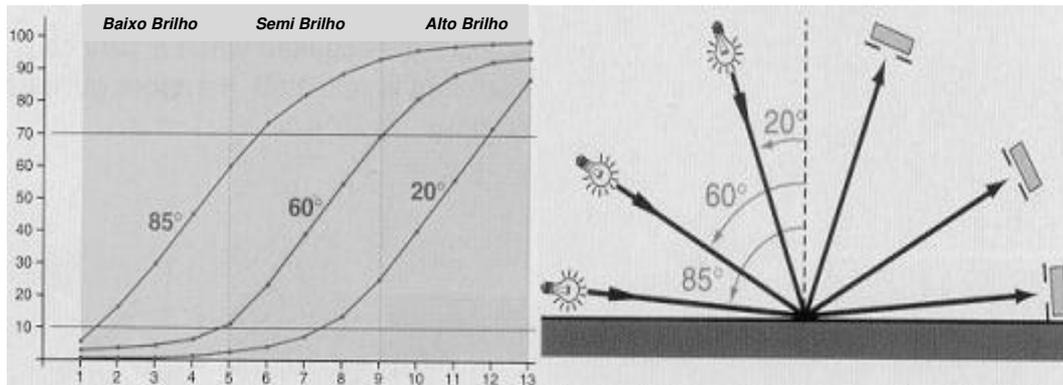


Figura 56 – Esquema de medição de brilho [64]

9.5.5.2.3 *DISTINÇÃO DE IMAGEM*[65] – “*DISTINCTIVENESS OF IMAGE (DOI)*”

O valor da distinção de imagem é determinado pela medição do brilho próximo ao ângulo de reflexão. Os valores obtidos estão em uma escala de 0 a 100. Quanto maior o valor de “DOI”, maior a nitidez da imagem de um objeto refletido nesta superfície pintada. Este valor é influenciado pela homogeneidade na mistura de resinas e pigmentos e das propriedades de nivelamento deste acabamento (Figura 57).



Figura 57 - Medidor de Distinção de imagem [55]

9.5.5.2.4 *ADERÊNCIA* [66]

Este é um dos mais importantes testes realizados na película seca, pois, se a tinta não tiver boa aderência ao substrato, não será útil prosseguir com outros ensaios. O método mais comum utilizado para determinar a adesão é o de cortes na película.

São realizados cortes em grade (figura 58) com distâncias variáveis em função da espessura de camada da película, conforme tabela 12:

Tabela 12 – Distanciamento dos cortes em função da espessura [66]

Espessura da Película	Distância entre os cortes (a) (Figura 59)
Até 60 µm	1 mm
De 60 µm a 120 µm	2 mm
Acima de 120 µm	3 mm

Código	Figura	Código	Figura
Gr 0	Parâmetros área de película danificada	Gr 0	Não há distanciamento na intersecção.
Gr 1	Área da película danificada, cerca de 10% da área quadrada total.	Gr 1	Distanciamento de até 2 mm em um ou em ambos os lados da intersecção.
Gr 2	Área da película danificada, cerca de 15% da área quadrada total.	Gr 2	Distanciamento de até 4 mm em um ou em ambos os lados da intersecção.
Gr 3	Área da película danificada, cerca de 25% da área quadrada total.	Gr 3	Distanciamento de até 6 mm em um ou em ambos os lados da intersecção.
Gr 4	Área da película danificada, cerca de 40% da área quadrada total.	Gr 4	Distanciamento acima de 6 mm em um ou em ambos os lados da intersecção.

Figura 58 – Cortes em grade e X [55]

Neste método se utilizam dispositivos de lâminas paralelas (figura 59), conforme as espessuras mencionadas na tabela 8. Para efetuar o ensaio, faz-se uma série de cortes de maneira a ocorrer intersecções a 90°, formando um reticulado. A seguir, aplica-se uma fita adesiva sobre as áreas riscadas, puxando-se rapidamente. A mesma retirará certo número de quadrados do retículo; compara-se o resultado com figuras existentes nas normas, dando-se notas que vão de 0 (ótima) a 4 (péssima).



Figura 59 – Aparelho para ensaio de adesão [55]

9.5.5.2.5 CÂMARA ÚMIDA [67]

O ensaio é conduzido em câmaras fechadas, nas quais as condições de umidade relativa do ar é 100% e a temperatura é de 38° C (figura 60). O ensaio simula um clima rural, sem poluentes atmosféricos. Os principais defeitos verificados nas tintas são: bolhas, ferrugem e variações na cor e brilho.

Estes comparativos devem ser feitos contra um painel pintado e não submetido à câmara úmida, de modo que se possa quantificar o nível de aparecimento de bolhas (empolamento), seguindo a tabela 13:

Tabela 13 – Graus de empolamento [68]

Grau	Quantidade das Bolhas	Grau	Tamanho das bolhas
M1	Muito Poucas	G1	Imperceptíveis
M2	Poucas	G2	Pequenas
M3	Poucas	G3	Grandes
M4	Muitas	G4	Muito Grandes

O resultado do teste deve ser expresso combinando-se a quantidade do aparecimento das bolhas, com o tamanho das bolhas geradas. Por exemplo, o painel após o teste pode apresentar poucas bolhas de tamanho muito pequeno, o que leva à classificação M2G1.

Os corpos de prova devem estar dispostos verticalmente no interior da câmara, preferencialmente pintados em ambas as faces, pois o vapor de água envolve totalmente os corpos de provas.

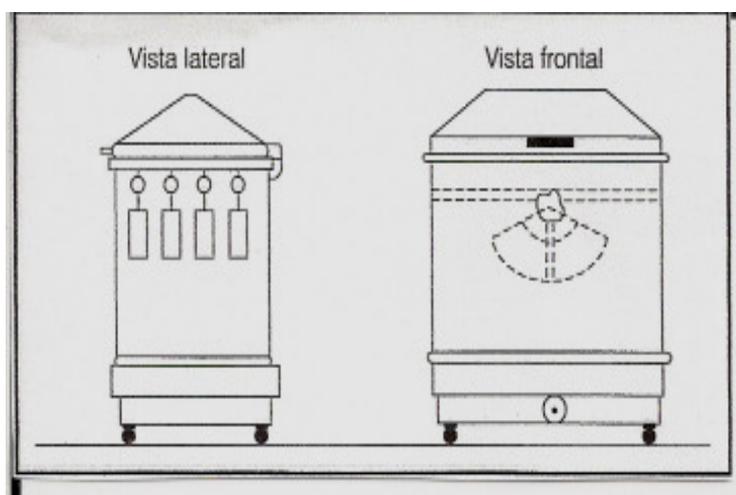


Figura 60 – Aparelho para ensaio de umidade [55]

9.5.5.2.6 CÂMARA DE ULTRAVIOLETA COM UMIDADE “(QUV)” [69]

Pinturas que fiquem expostas ao intemperismo, sob a ação de agentes degradantes, ou seja, luz calor e umidade sofrem envelhecimento devido a radiações ultravioleta e infravermelho. Durante os dias e as noites, têm-se variações de umidade relativa do ar e temperatura.

A simulação destas condições em laboratório, pode ser feita através de uma câmara (figura 61) que funciona com ciclos repetitivo de 24 h por dia, 7 dias por semana, considerando os critérios apresentados a seguir:

- a) a simulação dos efeitos da luz do sol é necessária somente na faixa de comprimento de onda da região do ultravioleta, reproduzindo os comprimentos de onda mais curtos: Ultravioleta-A e Ultravioleta-B (entre 280 e 400 nm). A energia produzida por ondas de ultravioleta é extremamente danosa para polímeros e pigmentos;
- b) o ataque da umidade mais agressivo é com a condensação a quente em temperatura elevada;
- c) os efeitos da radiação Ultravioleta e da condensação são acelerados pela elevação da temperatura do ensaio.

A câmara possui uma bandeja inferior, onde a água é aquecida. Há oito lâmpadas que emitem luz Ultravioleta-B ou Ultravioleta-A e as placas pintadas ficam fazendo parte da parede da câmara, com a face principal virada para o interior, exposta à luz e a umidade. O ar do ambiente passa pela face oposta e resfria o painel, provocando a condensação.

Os principais defeitos encontrados nas tintas submetidas a este teste são tipicamente perda de brilho, fissuramento (trincas) na película das tintas, mudanças da cor inicial, e, em alguns casos, efeitos similares aos encontrados no teste de câmara úmida (ver 9.5.5.2.5).

9.5.5.2.7 NÉVOA SALINA (“SALT SPRAY”) [70]

O ensaio consiste em se nebulizar uma solução de cloreto de sódio a 5% com água desmineralizada, no interior de uma câmara (Figura 62) onde os corpos de prova são colocados com suas faces a um ângulo de 15° a 30° em relação à vertical. A névoa

pulverizada cai sob ação da gravidade sobre estes, simulando uma condição à beira mar, próximo à zona de arrebentação das ondas.

A solução de cloreto de sódio é um forte eletrólito que provoca a corrosão dos substratos metálicos, se a tinta não apresentar resistência à penetração deste agente agressivo. Como a névoa cai por gravidade, e as placas são colocadas umas sobre as outras, esta névoa atinge todas as placas.

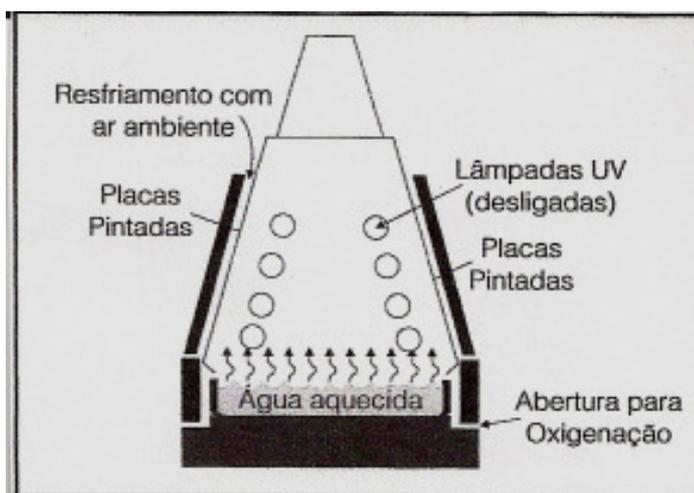


Figura 61 – Esquema aparelho de QUV [55]

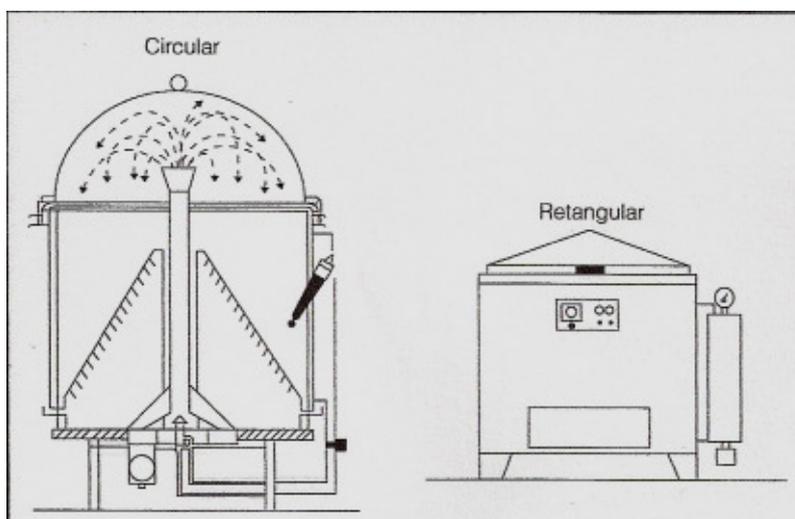


Figura 62 – Câmaras de Névoa Salina [55]

Nos corpos de prova são realizadas incisões na película até atingir o metal base (figura 63), e a avaliação do teste é feita considerando a progressão da corrosão sob a película da tinta. Ao final do período de exposição, remove-se a película da tinta adjacente à incisão através

da fita adesiva ou com a ponta de uma faca, e mede-se a largura total da penetração, subtraindo-se a largura da lâmina utilizada na incisão e divide-se por dois. O resultado é expresso em mm de penetração.

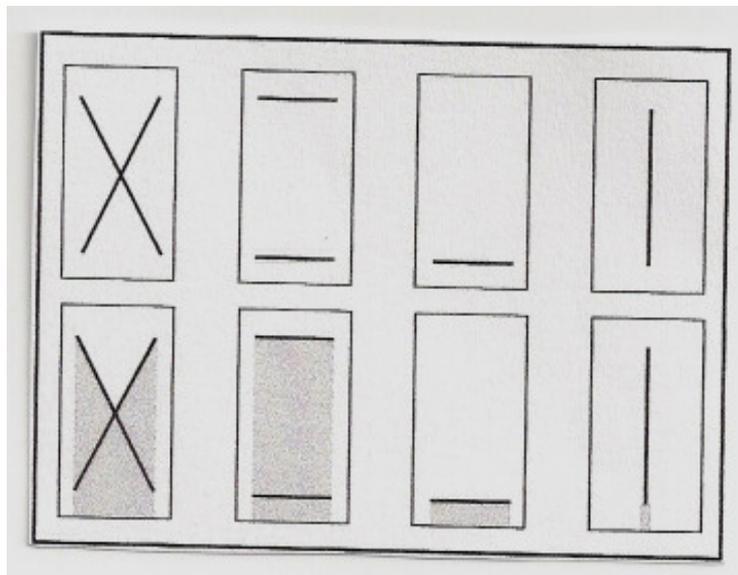


Figura 63 – Tipos de incisões feitas nos corpos de prova [55]

Geralmente, a penetração da solução salina sob a película é acompanhada de corrosão, mas em alguns casos, apesar da ferrugem ficar restrita à incisão, a penetração da solução alcança valores altos e a aderência da tinta na região adjacente é sensivelmente diminuída. Também se pode avaliar o aparecimento de bolhas, ferrugem, alterações visuais de brilho e na cor.

9.5.5.2.8 FLEXIBILIDADE [71]

A resistência ao dobramento de películas de tintas é muito importante, devido ao fato de que muitas vezes o substrato sofre torções, flexões ou dilatações/contrações. Em todas as situações a tinta deve acompanhar os movimentos do substrato sem se destacar ou trincar. O teste é realizado em um aparelho que possui um mandril cônico com menor diâmetro de 3,17 mm e diâmetro máximo de 38,10 mm (figura 64).

O painel é preso no aparelho e dobrado a um ângulo de 180° sobre o mandril. Verifica-se até que distância a menor extremidade no cone ocorreram as trincas na pintura.

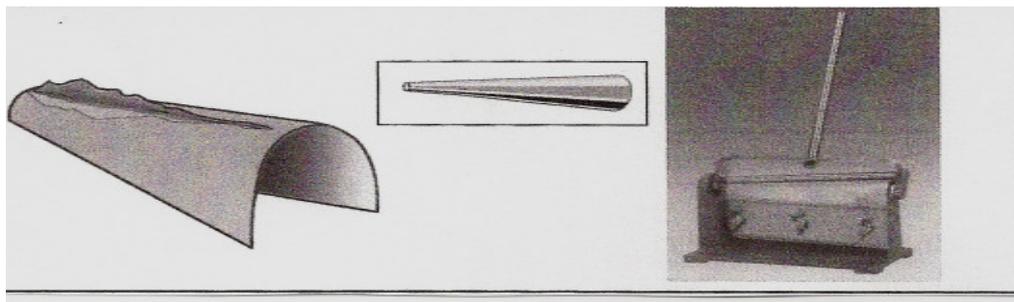


Figura 64 – Mandril Cônico [55]

9.5.5.2.9 REPINTURA [47]

É a capacidade que o filme de tinta deve ter, quando da necessidade de um conserto na superfície pintada, um processo de reparação e, inevitavelmente, receber uma nova camada de pintura, apresentando robustez e compatibilidade para compor um novo sistema de pintura estável e durável.

O processo de reparação consiste das seguintes etapas listadas abaixo:

- ✓ Lavar toda a superfície a ser pintada com água e sabão neutro.
- ✓ Remover os resíduos e óleos com solução desengraxante.
- ✓ Remover partes oxidadas (enferrujadas), através de lixamento ou neutralizador de ferrugem.
- ✓ Se a pintura antiga estiver em condições de servir como fundo, lixar até se obter uniformidade na superfície. Se estiver em mau estado, remover toda pintura com removedor de tintas ou através de lixamento. Utilizar os Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) adequados para o removedor.
- ✓ Limpar toda a superfície com solução desengraxante.
- ✓ Aplicar massa poliéster, se necessário, para corrigir imperfeições da superfície.
- ✓ Aplicar o controle de lixamento, para visualizar eventuais defeitos de preparação na massa.
- ✓ Lixar a seco a massa poliéster com lixas grãos 80/150/220, respectivamente.
- ✓ Limpar a massa lixada com solução desengraxante.
- ✓ Aplicar fundo anticorrosivo (*"wash primer"*).
- ✓ Aplicar *"primer"* 2 componentes tipo poliuretano (PU).
- ✓ Aplicar o controle de lixamento, para visualizar eventuais defeitos de preparação no primer.

- ✓ Lixar o “*primer*” com lixas grãos 320/400/600, respectivamente;
- ✓ Limpar o “*primer*” com solução desengraxante.
- ✓ Aplicar o esmalte sintético como acabamento.
- ✓ Para todos os produtos mencionados, verificar o modo de preparação através das fichas técnicas recomendadas pelos fabricantes.

9.5.5.2.10 INTEMPERISMO NATURAL [72]

O meio ambiente possui como agentes agressivos a luz em sua porção ultravioleta, a umidade, o oxigênio e o calor. Além destes os poluentes atmosféricos contribuem sobremaneira para a rápida deteriorização das superfícies. Como uma das finalidades precípuas de um revestimento é a proteção, agindo como interface entre o material e o meio ambiente, a avaliação do seu desempenho é efetuada por um grupo de ensaios denominados de ação ambiental.

Avalia-se o comportamento e a durabilidade dos materiais, sujeitos à ação de todos os elementos da atmosfera, expostos em ambiente externo e aberto. Os painéis pintados são expostos em um suporte, a um ângulo de 45º (Figura 65), com a face principal voltada diretamente para o sol. O resultado depende inteiramente de condições climáticas locais, como a posição geográfica, a incidência dos ventos, maior incidência de sol ou umidade, etc. O desempenho do material é avaliado à medida que se processa o ensaio. Entretanto, é um procedimento lento e dependente do tempo.



Figura 65 – Campo de exposição ao intemperismo natural [73]

Para efeitos práticos, os principais efeitos de exposição sofridos por revestimentos são:

- a) pulvurulência [74]: formação de pó gerado pela desintegração da superfície de uma camada;
- b) empolamento [75]: erupção causada na superfície do painel pela ação da umidade ou da corrosão;
- c) rachaduras [76]: fendilhamento natural de uma camada cuja profundidade não atinge o substrato, avaliado por método comparativo visual ou com auxílio de equipamento de aumento (lupa ou microscópio);
- d) perda de brilho [64]: redução do brilho do revestimento pela ação da luz solar;
- e) alteração de cor [77]: degradação dos pigmentos por exposição à luz solar.

10) RESULTADOS

10.1) RESULTADOS DA HIDRÓLISE DE PET PÓS-CONSUMO

Segundo procedimento descrito em 9.2, o PET pós-consumo foi hidrolisado com diferentes tempos de irradiação por micro-ondas, e os resultados estão descritos na tabela 14. Os valores apresentados são os valores médios correspondentes a duas medições. As medições completas estão descritas no Anexo I.

10.2) RESULTADOS DA QUALIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA

Segundo o procedimento descrito em 9.3, amostras de resinas alquídicas foram formuladas com PET hidrolisado de diferentes massas moleculares, e os resultados estão descritos na tabela 15. Os valores apresentados são os valores médios correspondentes a duas medições. As medições completas estão descritas no Anexo II.

10.3) QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO

Segundo procedimento descrito em 9.4, esmalte sintético foi preparado com resina alquídica formulada com PET hidrolisado em tempos de irradiação diferentes, e os resultados médios correspondentes a duas medições estão descritos na tabela 16. As medições completas estão descritas no anexo III.

10.4) DESEMPENHO DO ESMALTE SINTÉTICO

Segundo procedimento descrito em 9.5.4, Esmalte Sintético foi preparado com resina alquídica formulada com PET hidrolisado de diferentes massas moleculares, foram aplicados em painéis metálicos, obtendo os resultados apresentados na tabela 17.

Na sequência, serão apresentadas as tabelas de resultados, nas quais para melhor visualização dos desempenhos, foi utilizado o seguinte critério de legendas

Legendas:	XX	Resultado pior que a fórmula original
	<u>XX</u>	<u>Pior resultado no ensaio</u>
	XX	Resultado igual à fórmula original
	XX	Resultado melhor que a fórmula original
	<u>XX</u>	<u>Melhor resultado no ensaio</u>

Tabela 14 – Resultados de Hidrólise do PET irradiado por Microondas

Tempo de hidrólise (min)	Massa Molecular Média (g/mol)	Desvio Padrão
0	12377	624
3	10527	566
8	9068	266
12	7729	363
16	5776	524
20	3818	688

Tabela 15 – Resultados médios da Qualificação da Resina Alquílica Formula com PET Hidrolisado

Parâmetros de Qualidade da resina alquílica			Fórmula Original	Resina Alquílica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquílica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedade da resina alquílica	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Densidade	ASTM D1475	0,92 a 0,94 g/cm ³	0,937	0,929	0,925	0,927	0,931	0,925	0,924	0,923
Desvio Padrão			0,001	0,004	0,002	0,006	0,004	0,001	0,003	0,004
Cor Gardner	ASTM D 1544	10 máximo	9 - 10	9 - 10	10	9	9 -10	9 - 10	9 -10	9 - 10
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Viscosidade Gardner	ASTM D1545	Y a Z ₁	Y	Y+	Y-	Y-	Z	Z ₁	Z ₁	Z-
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Índice de Acidez	ASTM D 1639	15 máximo	15	10,7	20	22,2	7,4	6,5	6,6	7,9
Desvio Padrão			0	0,99	1,41	2,69	0,49	0,14	0,28	0,14
% Sólidos	ASTM D 2639	46 a 50 %	49	49,3	49,3	46,5	49,2	48,8	48,9	49,2
Desvios Padrão			0	0,14	0,28	0,71	0,28	0,56	0,78	0,14
Aspecto	VISUAL	Limpo	Limpo	Turvo	Limpo	Limpo	Limpo	Limpo	Limpo	Turvo
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Resíduo	%	Isento	Isento	1,3	3,3	1,2	0,9	0,4	0,2	0,8
Desvio Padrão			0	0	0,14	0,14	0,14	0	0	0,07

Tabela 16 – Resultados Médios do Esmalte Sintético Líquido

Parâmetros de Qualidade do esmalte sintético			Fórmula Original	Resina Alquídica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedades do esmalte sintético	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Densidade	ASTM D1475	1,05 a 1,15 g/cm ³	1,05	1,10	1,09	1,09	1,05	1,12	1,12	1,10
Desvio Padrão			0,014	0,028	0,014	0,014	0,071	0,042	0,014	0,028
Fineza	ASTM D 1210	7,5 mínimo	7,5	8	8	8	8	8	8	8
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Viscosidade	ASTM D1200	70 a 90 segundos	70	70	75	77	70	75	71	72
Desvio Padrão			2,82	1,41	1,41	4,24	0	2,82	0,71	1,41
Cobertura	ASTM D 1639	14 a 18 mm Placa 7	16	16	16	16	16	16	16	16
Desvio Padrão			0	1,41	4,24	0,71	0	2,82	1,41	4,24
% Sólidos	ASTM D 2639	54 – 57 %	56	55	54	55	54	55	54	54
Desvio Padrão			1,41	0	2,82	4,24	1,41	1,41	0	1,41
Estabilidade em estufa	NBR 5830	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							

Tabela 17 - Resultados Médios do Esmalte Sintético Aplicado

Parâmetros de Qualidade do Esmalte Alquídico			Fórmula Original	Resina Alquídica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedade do Filme do Esmalte	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Secagem ao Pó	ASTM D1640	10 – 15 min	13	<u>g</u>	13	13	11	14	11	13
Desvio Padrões			1,41	1,41	0	2,82	0	0	1,41	2,82
Secagem ao toque	ASTM D 1640	15 – 20 min	19	<u>12</u>	19	19	15	19	14	18
Desvio Padrão			1,41	1,41	0	1,41	1,41	2,82	0	2,82
Secagem ao manuseio	ASTM D1640	12 horas	12	<u>10</u>	12	12	11	12	11	12
Desvio Padrão			0	1,41	1,41	0	0	0	0	0
Marca de Fita	SW MT-060	24 horas	24	24	24	24	24	24	24	24
Desvio Padão			0	0	0	0	0	0	0	0
Dureza "König"	DIN 53157	15 segundos	14	17	<u>31</u>	20	15	18	17	15
Desvio Padrão			0	1,41	0	1,41	0	1,41	2,82	0
Brilho	ASTM D 523	85 mínimo	86	87	85	<u>89</u>	87	87	87	87
Desvio Padrão			0	1,41	0	1,41	1,41	0	2,82	0
"DOI"	ASTM D5797	60 mínimo	60	70	70	60	70	70	70	70
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Aderência	ASTM D3359	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Câmara Úmida	DIN 53209	72 h a 60° C M1G1	M2G3	M1G1	<u>M4G3</u>	M3G3	M1G1	M3G3	M1G1	M3G3
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Aderência após Câmara Úmida	ASTM D3359	Máximo Gr1	Gr4	Gr0	Gr0	Gr2	Gr3	Gr0	Gr3	Gr4
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
"Salt Spray"	ASTM B-117	360 h Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
"QUV"	ASTM G-154	240 h Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Intemperismo Natural	ASTM D 4141	90 dias Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							
Flexibilidade	ASTM D522	Mínimo 8,75%	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2
Desvio Padrão			0	0,28	0,14	0	0,28	0,14	0	0
Repintura		Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Desvio Padrão			Não aplicável (comparativos visuais)							

11) ANÁLISE DE RESULTADOS

11.1) ANÁLISE DOS RESULTADOS DA HIDRÓLISE DE PET PÓS-CONSUMO

Pelos resultados apresentados em 10.1, após a hidrólise do PET observa-se substancial redução da massa molecular das frações de PET com o incremento do tempo de exposição às microondas, verificando-se a contribuição eficiente do uso das micro-ondas na aceleração de reações químicas [4].

11.2) ANÁLISE DOS RESULTADOS DA QUALIFICAÇÃO DA RESINA ALQUÍDICA

Pelos resultados apresentados em 10.2, resinas alquídicas foram formuladas com PET pós-consumo parcialmente hidrolisado, e seus parâmetros controlados dentro dos processos de produção normal deste tipo de resinas. Não foram evidenciadas diferenças substanciais nas propriedades das diversas resinas preparadas, podendo ser consideradas dentro das especificações iniciais.

Alguns valores despertam a atenção, como por exemplo:

- ✓ Os altos índices de acidez das opções 2 e 3;
- ✓ Os baixos índices de acidez das opções 4 a 7;
- ✓ Os aspectos turvos das opções 1 e 7;
- ✓ A formação de resíduos nas opções 1 a 7.

11.2.1) ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez das amostras esteve no geral bem abaixo do especificado para as opções 4 a 7, em relação à fórmula original que se situou no limite superior da especificação. Utilizando-se dos cálculos teóricos apresentados no Anexo II, pode-se verificar nas fórmulas 4 a 7 a redução substancial na relação de excesso de hidroxilas (R), o que leva a crer que os equivalentes-grama dos monômeros que contém o grupo ácido (carboxila), foram mais consumidos.

Outros fatores que contribuem nesta crença são o grau de conversão polimérica (P), que estiveram acima da faixa de 97,5%, contra 96,95% da fórmula original e a massa molecular média na faixa superior a 7000, enquanto a Fórmula Original se situou na casa dos 3700.

Neste caso, os valores menores comparados à fórmula original são favoráveis. As vantagens apresentadas a partir destes resultados, são resinas com massas moleculares médias maiores, o que em termos de resultados práticos, pode-se esperar esmaltes formulados a partir destas com melhores propriedades de secagem, dureza, aspecto, brilho e aderência,

Para o caso das amostras 2 e 3, as quais apresentaram índices de acidez 20 e 22,2 mg hidróxido de potássio/grama de resina respectivamente, utilizando-se como comparativo o grau de conversão de polimérica (P), leva-se a crer que não houve consumo dos equivalentes-grama dos monômeros que contém o grupo ácido (carboxila), situando-se na faixa de 94%. A massa molecular média também se situou em valores máximos de 2800, abaixo dos 3700 da fórmula original.

Neste caso, os valores maiores comparados à fórmula original são desfavoráveis. As desvantagens apresentadas a partir destes resultados, são resinas com massas moleculares médias menores, o que em termos de resultados práticos, pode-se esperar pioras nas propriedades de impermeabilidade do filme, o que pode gerar maior empolamento (formação de bolhas). Adicionalmente, pode-se especular que a fração carboxila não reagida tende a causar problemas de integridade do filme, como mudança de cor em períodos de exposição aos raios ultravioleta de longa duração.

11.2.2) VISCOSIDADE GARDNER

As viscosidades estiveram dentro da faixa especificada. Conforme 9.5.4.5, as correlações entre índice de acidez, massa molecular e viscosidade puderam ser evidenciadas nestas amostras. As viscosidades das amostras 2 e 3 situaram-se no limite da faixa inferior da especificação e as amostras 4 a 6 na faixa superior, em relação à fórmula original que se situou na faixa inferior da especificação.

As viscosidades fora da faixa especificada (para cima ou para baixo) são desfavoráveis. Viscosidades abaixo da faixa podem significar menor formação do polímero da resina;

viscosidades acima da faixa, são perigosas durante o processo pois indicam tendência à formação de gel, devido ao excesso de polimerização. Há interferência da viscosidade da resina nas propriedades do esmalte a ser formulado com esta.

Viscosidades baixas interferem na secagem (tenderá a ser muito rápida), provocando defeitos no filme durante a aplicação (tendência ao escorrimento), aplicabilidade (poder de cobertura mais baixo) e aspecto final (empoeiramento, baixos brilho e distinção de imagem).

11.2.3) ASPECTO

As opções de 2 a 6 permaneceram límpidas, sem a presença de partículas suspensas, névoas ou outros contaminantes visíveis, na comparação visual com a fórmula original. No caso das opções 1 e 7, há ligeira turbidez presente na resina, na forma de 'névoa' no interior da mesma. Especula-se que possa haver frações de monômeros não reagidas ou porções de PET não dissolvidos.

Estas frações supostamente não reagidas, interferem nas propriedades do esmalte a ser formulado com esta resina. Os principais inconvenientes são a formação de 'névoa' na superfície do esmalte, reduzindo os valores de distinção de imagem e brilho. Pode-se especular que estas frações possam sofrer alterações em exposição prolongada ao intemperismo, o que pode causar alterações de cor no esmalte

Neste caso, este parâmetro pode-se ser objeto de uma avaliação futura sobre a natureza desta turbidez, no intuito de determinar a origem, composição e a melhor maneira de evitá-la.

11.2.4) RESÍDUOS

O aparecimento de resíduos, na forma de partículas aderidas à parede do balão de ensaio, demonstra que alguma fração não reagida permaneceu na solução, onde a situação esperada é a isenção total deles. Estas partículas foram retidas quando a resina foi passada através de um filtro tipo '*bag*', ou seja, um filtro em formato de "coador de café" feito de fibra de "*nylon*" (figura 38).

Os resíduos devem ser objeto de estudo futuro de caracterização e identificação. Os resultados mais próximos ao original das opções 5 e 6 (0,4 e 0,2% respectivamente), podendo ser considerados satisfatórios. Os demais resultados das opções 1, 2, 3, 4 e 7 (1,3, 3,3, 1,2, 0,9 e 0,8% respectivamente), demandam atenção para adoção de processo de filtração mais eficiente.

Neste caso, estes resíduos podem se tornar um inconveniente durante o processo de filtração, levando ao entupimento dos filtros, sobrepressão na bomba de sucção e atrasos significativos durante o processo.

11.2.5) COR GARDNER

Sem alterações substanciais. As resinas alquílicas apresentam cor âmbar clara conforme a fórmula original, que com a introdução do PET não foi alterada.

É fundamental a estabilidade de cor, pois qualquer oxidação na reação provocada por contaminante ou reação adversa, pode causar alteração de cor levando à irreversibilidade deste parâmetro. Isto pode causar a impossibilidade de uso desta resina na produção de esmaltes de cores claras, pela tonalidade muito escura que a resina pode tomar. Ou necessidade de ajuste da cor final do esmalte com outros pigmentos, no caso da cor da resina ser muito mais clara que o especificado.

11.2.6) DENSIDADE

Sem alterações substanciais, contra a fórmula original. Lembrando que, alterações de matérias primas podem influenciar diretamente neste parâmetro, sendo notadamente identificadas. Os resultados demonstram que não houve qualquer interferência da entrada do PET parcialmente hidrolisado.

Densidades fora da faixa especificada (para cima ou para baixo) são desfavoráveis, pois interferem no volume da quantidade total final a ser produzida. Em produções por batelada (lotes), como é o caso deste estudo, este é um problema sério a ser considerado.

Caso ocorram para baixo, aumentam o volume da quantidade total final a ser produzida, o que significa que o volume do reator de produção será menor do que o necessário,

obrigando a interromper a adição de quantidades de componentes da fórmula, principalmente os solventes de ajuste de viscosidade.

Caso ocorram para cima, reduzem o volume da quantidade total final a ser produzida, o que significa dizer que o volume final do lote será menor que o esperado. Neste caso, o menor volume, impacta diretamente no rendimento do lote produzido, elevando o custo final deste.

11.2.7) OBSERVAÇÕES FINAIS

Portanto, concluiu-se que a resina alquídica pode ser feita com PET nas proporções testadas, pois não se observam diferenças sensíveis que possam ser atribuídas à massa molecular do PET hidrolisado.

11.3) ANÁLISE DOS RESULTADOS DA QUALIFICAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO

Pelos resultados apresentados em 10.3, esmaltes sintéticos foram formulados com resinas alquídicas contendo PET pós-consumo parcialmente hidrolisado, e seus parâmetros controlados dentro dos processos de produção normal deste tipo de esmaltes. Não foram evidenciadas diferenças substanciais nas propriedades dos diversos esmaltes preparados, podendo ser consideradas dentro das especificações iniciais. O fato positivo a ser destacado, é a ausência de quaisquer alterações após o teste de estabilidade em estufa, ou seja, a formulação permaneceu íntegra e não se deu qualquer reação adversa que pudesse comprometer o equilíbrio da dispersão do pigmento.

11.3.1) FINEZA

Neste parâmetro, a escala “*Hegman*” (que vai de 0 até 8), tem o resultado inverso no que diz respeito à granulometria dos pigmentos. Isto significa dizer que, quanto mais próximo de 8 “*Hegman*”, melhor a dispersão dos pigmentos e menor será o tamanho das partículas.

Foi superado o parâmetro de 7,5 para 8 “*Hegman*” (\approx 10 e 5 microns, respectivamente), o que indica que a propriedade de umectação do pigmento pela resina foi melhor que a fórmula original da resina, facilitando a dispersão do mesmo.

11.3.2) ESTABILIDADE ACELERADA EM ESTUFA

Neste parâmetro observa-se qualquer alteração no esmalte na fase líquida, quando submetido a um ciclo em estufa. Alterações como separação de fases (solvente, resina, pigmentos, etc.), formação de gases, sedimentação e outros, são os defeitos mais comuns.

Não houve qualquer alteração do esmalte neste ensaio, o que significa que a formulação está robusta e equilibrada, não havendo qualquer interação indesejada que possa desbalancear a homogeneidade do sistema e causando prejuízo pela presença do uso do PET na resina.

11.3.3) VISCOSIDADE

As viscosidades dos esmaltes foram atingidas dentro do especificado, apesar dos valores estarem na faixa inferior. Pode-se concluir que a solubilidade da resina pelos solventes componentes da fórmula foi mantida, não havendo interferência do PET na resina.

A ocorrência de viscosidades baixas, provocará perdas das propriedades de aplicação do esmalte, como por exemplo, escorrimentos; alterações na secagem (mais rápida); prejuízos ao aspecto (distinção de imagem e brilho mais baixos); além disso, causará um retrabalho de processo, ou seja, adicionar outras quantidades de materiais (exceto os solventes), reprocessar completamente o esmalte, até atingir a viscosidade especificada.

A ocorrência de viscosidades altas, provocará o ajuste através da adição extra-ordinária de solventes presentes na fórmula. Esta ação, provocará queda no teor de sólidos, e, conseqüentemente no poder de cobertura.

11.3.4) DENSIDADE

Não houve alteração em todos os ensaios, encaixando-se dentro da especificação. Isto demonstra que a resina não interfere nesta propriedade do esmalte.

11.3.5) COBERTURA

Na medição deste parâmetro, quanto menor o resultado maior será o poder de cobertura, o qual está relacionado, a princípio, com a quantidade de pigmento presente. A capacidade da resina em umectar esta quantidade de pigmento, interfere substancialmente na cobertura.

O desenvolvimento da força tintorial do pigmento em todos os ensaios se deu de forma homogênea, razão esta validada pela medição da cobertura.

11.3.6) TEOR DE SÓLIDOS

O teor de sólidos (quantidade de materiais não voláteis) permaneceu dentro da faixa especificada, em todos os casos, sem alteração.

11.3.7) OBSERVAÇÕES FINAIS

Concluindo-se que foram mantidos os parâmetros e especificações do esmalte sem alterações substanciais, conseqüentemente é viável tecnicamente o preparo de formulações de esmalte alquídico a partir do PET pós-consumo.

11.4) ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS NO DESEMPENHO DO ESMALTE SINTÉTICO

Nos testes realizados e apresentados em 10.4, não foi evidenciada nenhuma diferença substancial no comportamento do esmalte sintético. Pode-se destacar alguns aspectos favoráveis de qualidade dos esmaltes, como os ganhos de desempenho na secagem, melhoria na dureza superficial, aumentos de brilho e distinção de imagem e substanciais melhorias na resistência em câmara úmida, evidenciados nas opções 1, 4 e 6.

11.4.1) CÂMARA ÚMIDA

Neste ensaio, pode-se afirmar que se obteve a melhoria mais expressiva. A exposição ao filme à umidade de 100% e temperatura de 60°C, é uma condição bastante agressiva, e que, devido à permeabilidade do filme o substrato metálico será bastante afetado. No caso das opções 1, 4 e 6, esta situação não ocorreu, ou seja, o PET reduziu a permeabilidade do filme comparado à fórmula original e a umidade não foi capaz de atacar o substrato metálico, provocando empolamento (formação de bolhas). Coincidentemente, as opções 2 e

3 que apresentaram grandes ganhos de dureza superficial, tiveram menor desempenho, o que se pode dizer que o filme muito duro foi mais permeável à umidade.

11.4.2) ADERÊNCIA APÓS CÂMARA ÚMIDA

Este também é um parâmetro considerado crítico, uma vez que se o filme após ser submetido à umidade não estiver totalmente íntegro, haverá enfraquecimento de sua coesão com o substrato e o conseqüente desprendimento deste filme. Exceto pela opção 7, todas as demais amostras apresentaram resultados superiores à fórmula original. Os melhores desempenhos foram alcançados pelas mesmas opções 1, 2 e 6, que mantiveram os excelentes níveis iniciais de adesão.

11.4.3) BRILHO

Neste ensaio, quanto maior o resultado da leitura, melhor será o desempenho do esmalte, uma vez que a película aplicada tenderá a refletir a luz sobre esta incidida com maior intensidade.

Exceto pela opção 2, as demais tiveram ganhos de brilho, comparadas à fórmula original, o que leva a conclusão que a película do esmalte apresentou-se com melhor acomodação sobre a superfície, e, conseqüentemente, maior reflexão da luz ambiente captada pelo medidor de brilho.

11.4.4) DISTINÇÃO DE IMAGEM (“DOI”)

Neste ensaio, quanto maior o resultado da leitura, melhor será o desempenho do esmalte, uma vez que a película aplicada tenderá a refletir a luz sobre esta incidida com maior intensidade.

Exceto pela opção 4, todos os demais apresentaram ganho na reflexão de imagens. Pode-se concluir que a película do esmalte teve melhor alastramento, resultando em um filme mais liso e refletindo melhor a imagem.

11.4.5) DUREZA “KÖNIG”

Todas as opções apresentaram ganhos de dureza em comparação com a fórmula original, uma vez que neste parâmetro, quanto maior o resultado melhor será a dureza superficial do filme. Ou seja, a presença do PET na superfície do filme do esmalte alquídico promove maior reticulação deste e dificuldade de penetração dos êmbolos do aparelho. Destaque para a opção 2, com ganho muito superior às demais opções.

11.4.6) SECAGEM AO PÓ

Neste parâmetro, quanto menor o tempo melhor o desempenho. Houve ganho na secagem superficial nas opções 1, 4 e 6. Os demais permaneceram com desempenho similar à fórmula original.

11.4.7) SECAGEM AO TOQUE

Neste parâmetro, quanto menor o tempo melhor o desempenho. Houve ganho na secagem superficial nas opções 1, 4 e 6. Os demais permaneceram com desempenho similar à fórmula original.

11.4.8) SECAGEM AO MANUSEIO

Neste parâmetro, quanto menor o tempo melhor o desempenho. Ganhos substanciais de 1 a 2 horas nas opções 1, 4 e 6 comparados com a fórmula original. Este resultado pode representar aumento de produtividade para o usuário destas opções, em função dos filmes dos esmaltes estarem prontos para finalização dos trabalhos.

11.4.9) MARCA DE FITA

Pode-se considerar a secagem final dos filmes dos esmaltes resultou em igualdade de tempos comparados à fórmula original.

11.4.10) ADERÊNCIA

Neste parâmetro, as leituras são representadas pelos índices Gr0 (excelente) até Gr5 (péssimo). Todos os ensaios apresentaram excelente adesão ao substrato, comparados à fórmula original.

11.4.11) NÉVOA SALINA (“SALT SPRAY”)

Neste parâmetro, as leituras são representadas pelos índices Gr0 (excelente) até Gr5 (péssimo).

Neste ensaio, não houve ataque significativo da atmosfera carregada em cloreto de sódio sobre o substrato metálico. Surpreendentemente, todos os filmes foram impermeáveis à névoa salina, resultado este não esperado após o baixo desempenho dos filmes na câmara úmida.

11.4.12) ULTRAVIOLETA COM UMIDADE (“QUV”)

Todas as opções apresentaram o mesmo desempenho neste ensaio, sem prejuízos à participação do PET na resina, quando comparados com a fórmula inicial. Quanto maior o tempo exposto, maior será a resistência do filme à ação dos raios ultravioleta, o que significa maior durabilidade deste filme.

11.4.13) FLEXIBILIDADE

Neste parâmetro, quanto maior o resultado melhor será a flexibilidade do esmalte. Todas as opções apresentaram o mesmo desempenho neste ensaio, sem prejuízos à participação do PET na resina, mantendo-se a elasticidade do filme.

11.4.14) INTEMPERISMO NATURAL

Neste ensaio quanto maior o tempo exposto, maior será a resistência do filme à ação dos raios ultravioleta, o que significa maior durabilidade deste filme.

A durabilidade dos filmes dos esmaltes em exposição ao sol apresentou igual comportamento em todas as opções. Comparada à fórmula original, espera-se que o mesmo desempenho seja alcançado.

11.4.15) REPINTURA

Neste ensaio, realizou-se a atividade de reparar uma peça de um veículo danificada. Utilizaram-se os esmaltes preparados com as resinas formulados com PET, e comparados os desempenhos com a fórmula original.

A atividade de repintar a superfície foi alcançada com sucesso em todas as opções, uma vez que não se evidenciaram alterações na sobreposição dos filmes (novo x antigo), na forma de retrações entre as camadas, ou formação de enrugamento pela incompatibilidade entre as películas.

11.4.16) OBSERVAÇÕES FINAIS

Concluindo-se que foram mantidos os parâmetros e o desempenho do esmalte sem alterações substanciais, conseqüentemente, a utilização de resinas com PET traz impactos positivos na formulação de esmalte alquídico a partir do PET pós-consumo.

12) CONCLUSÃO

Os resultados do presente trabalho permitem afirmar que a utilização de PET parcialmente hidrolisado ou não hidrolisado em resinas alquídicas (opções descritas na tabela 7), destinadas ao preparo de tintas para repintura de veículos é totalmente viável. Os esmaltes formulados com resinas mistas alquídicas/PET apresentaram parâmetros de controle tão bons quanto os preparados com resina alquídica convencional. Notou-se ainda melhoria no grau de dispersão (fineza), em todas as opções.

No desempenho do esmalte sintético aplicado, destaca-se a melhoria na secagem superficial inicial das opções formuladas com PET, especialmente na secagem de manuseio representando 1 a 2 horas de redução do tempo nas opções 1 (substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise), 4 (substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise) e 6 (substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 16 min com micro-ondas) para manipulação das peças pintadas. Considera-se um importante avanço para um produto de tecnologia tradicional, e que pode oferecer ganhos de produtividade para os usuários finais destes materiais. Outros destaques significativos são os ganhos de dureza, aspecto e brilho, sem a perda de aderência.

Resgatando-se a pergunta inicialmente levantada na introdução: “qual seria a massa molecular ideal para o PET ser introduzido em uma formulação de resina alquídica?”. Os melhores resultados foram alcançados pelo PET sem hidrólise. Comparando-se os resultados nas opções 1 (substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise), 4 (substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise) e 6 (substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 16 min com micro-ondas), há ligeira vantagem para a opção 1 (substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise), principalmente nos parâmetros de secagem e aderência após câmara úmida. Estes aspectos são considerados críticos para a boa qualidade dos esmaltes, e esta inovação permitiu sua relativa melhora.

Em relação ao desempenho do esmalte aplicado, também é melhor a opção 1 (substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise). Pelos resultados apresentados na tabela 17, percebe-se que dos 15 ensaios realizados relativos à qualidade da resina/esmalte, os resultados foram melhores que a fórmula original em 8 destes e nos

outros 7 os resultados foram iguais. No ensaio de secagem, a opção 1 (substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise) apresentou o melhor resultado entre todas as opções. Finalmente, no ensaio de aderência após câmara úmida, a opção 1 (substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise) se manteve à frente das opções 4 (substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise) e 6 (substituição de 30% de anidrido ftálico e glicerina por PET irradiado 16 min com micro-ondas).

Do ponto de vista ambiental, pode-se especular que também a opção 1 (substituição de 15% de anidrido ftálico e glicerina por PET pós-consumo sem hidrólise) é a mais favorável. Considerando-se que, praticamente todo o PET reciclado no Brasil é pelo processo mecânico, esta geração de PET pós-consumo não requer grandes investimentos, consumo de outras matérias primas, gastos de energia ou geração de outros resíduos. Portanto, implica em economia de energia e água, quando comparado com produção de material PET virgem [10]. Considerando-se a oportunidade de aproveitamento de PET, com interrupção da 'ciranda' de reaproveitamento - reciclagem - reaproveitamento, um marco importante foi atingido: esta reciclagem retira o PET da biosfera. Estimando-se que cada galão de tinta produzida utiliza seis garrafas de PET de dois litros [13] as quais não retornam mais ao meio ambiente, pode-se dizer que esta tecnologia é mais limpa.

Do ponto de vista econômico, a avaliação deve ser objeto de futuros estudos tendo em vista a logística de abastecimento (preços de mercado, homologação de fornecedores, disponibilidade de material, prazos de atendimento, frete, armazenamento, etc.); o custeio da formulação dos esmaltes com a introdução do PET pós-consumo; a transferência deste trabalho para realização de lotes em escala industriais e a otimização dos processos na fase de produção.

Após todo o contexto apresentado, é fato que se abrem possibilidades de outras frentes de estudos, em aspectos não cobertos neste trabalho. Pode-se especular que a ocorrência de turbidez e a geração de resíduos nas resinas formuladas com PET pós-consumo, suscita investigação e melhorias. A otimização das formulações das resinas, em relação à quantidade máxima ou considerada crítica para a introdução do PET pós-consumo, também pode ser fruto de estudo.

Com relação ao uso das micro-ondas, sua contribuição foi fundamental na atividade de hidrólise de forma segura e rápida. Estudos futuros mais aprofundados poderiam demonstrar se sua efetiva execução, implementação e operação seriam viáveis.

13) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FAZENDA, J.M.R. et.al. **Tintas e Vernizes: Ciências e Tecnologia**. 3. ed. SP. Edgard Blücher, 2005.

[2] MANCINI, SANDRO D. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, SP, p. 68-75, abr./jun. 1998.

[3] ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. **Solução passa pela educação**. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/noticia.php?id=189&pg=1>>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[4] FAPESP. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Luiz Alberto Jermolovicius; Cinthia Tiemi Muranaka. **Processo de hidrólise de polímeros**. Patente BRPI0600637, 2006.

[5] ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. **O que é PET? História do PET**. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/ogepet.php>>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[6] PEREIRA, R. C. C. (Re)conhecendo o PET. **Revista Química Nova na Escola**, SP, n° 15, maio de 2002.

[7] CEMPRES. Compromisso Empresarial pela Reciclagem. **Fichas técnicas: PET**. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_pet.php>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[8] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução ANVISA**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/busca/lut/p/c5/04>>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[9] **REVISTA PLÁSTICO MODERNO**. Reciclagem. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/revista/pm405/reciclagem/recicla02.html+reciclagem+pet+bottle+o+bottle&cd=8&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>>. Acesso em 08 de maio de 2010.

[10] VALT, R. B. G. **Análise do ciclo de vida de embalagens PET, alumínio e de vidro para refrigerantes no Brasil variando a taxa de reciclagem dos materiais.** Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, 2004. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/069.pdf>> Acesso em 01 de abril de 2010.

[11] ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. **Censos da Reciclagem.**

Disponível em:

<<http://www.abipet.org.br/noticias/Quinto%20%20Censo%20ABIPET%2009.pdf>>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[12] ABRAFATI. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. **Dados do Setor.**

Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo_secao.asp?opr=94>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[13] ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. **Reciclagem – Histórico da Reciclagem de PET no Brasil.** Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/reciclagem.php>>.

Acesso em 01 de abril de 2010.

[14] MICHAELI, W. E OUTROS. **Tecnologia dos Plásticos.** SP. Editora Edgard Blücher Ltda. 1995. Introdução e Lição 1, p. 1 a 13.

[15] ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. **Informapet.** Disponível em :

<<http://www.abipet.org.br/informapet.php>>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[16] WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F. Polímeros sintéticos. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola.** SP. n.2, p. 5-8, 2001.

[17] **AMBIENTE BRASIL.** Ambientes: resíduos. Disponível em:

<<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/reciclagem/plastico.html>>. Acesso em 01 de abril de 2010.

[18] FINEP. Financiadora de Estudos e Pesquisas. **Relatório setorial final: reciclagem.**

Disponível em:

<http://www.finep.gov.br/PortalDPP/relatorio_setorial_final/relatorio_setorial_final_impressao.asp?lst_setor=403>. Acesso em 01 de abril de 2010.

- [19] GRUPPO MOSSI & GHISOLFI. **Produtos: resinas**. Disponível em:
<http://www.gruppomg.com.br/prod_resinas/prod_resinas_faq.htm>. Acesso em 01 de abril de 2010.
- [20] **REVISTA PLÁSTICO MODERNO**. Extrusoras. Disponível em:
<<http://www.plastico.com.br/revista/pm424/extrusao/extrusao01.html>>. Acesso em 08 de maio de 2010.
- [21] **REVISTA BRASILPLAST**. PET revalorizado vira nova garrafa. Disponível em:
<<http://www.plastico.com.br/revista/pm341/noticias6.htm>> e
<<http://www.plastico.com.br/revista/pm341/noticias5.htm>>. Acesso em 01 de abril de 2010.
- [22] **SUPERENVASE**. Injetoras de PET. Disponível em:
<http://superenvase.blogspot.com/2009_08_30_archive.html>. Acesso em 08 de maio de 2010.
- [23] **REVISTA PLÁSTICO MODERNO**. Reciclagem. Disponível em:
<<http://www.plastico.com.br/revista/pm405/reciclagem/recicla02.html>>. Acesso em 08 de maio de 2010.
- [24] KRONES GROUP AG. **PET bottle to bottle recycling**. Disponível em:
<http://www.krones.com/downloads/PET-Recycling_e.pdf>. Acesso em 20 de maio de 2010.
- [25] LOUPY, A. **Microwaves in organic chemistry**. Germany. Wiley-VCH Verlag. 2003. Cap. 1.
- [26] KINGSTON H. M.; HASHELL S. J. **Microwave-enhanced chemistry fundamental, sample preparation and applications**. Washington, DC. American Chemical Society, 1997.
- [27] SENISE, J.T. **Principais estudos sobre radiações não ionizantes, à luz das recomendações da Organização Mundial da Saúde**. Instituto Mauá de Tecnologia, novembro de 2004.
- [28] FINI, A.; BRECCIA, A. **Chemistry in microwaves**. Germany. Wiley-VCH Verlag, 2003. Cap. 1.

[29] WHITTAKER G. **Microwave heating mechanisms**. The University of Edinburgh. Disponível em: <<http://homepages.ed.ac.uk/ah05/ch1a.html>>. Acesso em 04 de maio de 2010.

[30] METAXAS, A.C. & MEREDITH, R.J. **Industrial microwave heating**. London. Peter Peregrinus, 1983.

[31] VON HIPPEL, A.R. **Dielectric material and applications**. M.I.T. Technology Press, Cambridge, 1954 (reeditado em 1995).

[32] KINGSTON, H.M.; JASSIE, L.B. **Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice**. Professional Reference Book. 4. Ed. [S. I.]: ACS, 1996, p. 263.

[33] CHAN, TSE V.C.T.; READER, HOWARD C. **Understanding microwave heating cavities**. Norwood, Artech House Inc 2000, p.273.

[34] LINDSTRÖM, P., et. al. **Microwave assisted organic synthesis – a review**. 3 ed. USA. Tetrahedron, 2001, p. 225-283.

[35] LAMBOURNE, R. (Ed.) **Paint and surface coatings: theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

[36] PATTON, T. C. **Alkyd resin technology – formulating techniques and applied calculation**. Interscience Manual. 8. Willey Interscience, 1962.

[37] WICKS, Z.; JONES, F.; PAPPAS, P. **Organic coatings: science and technology**. Volume 1. New York. John Wiley & Sons, 1992.

[38] OLDRING, P.K.T., HAYWARD, G. **A manual for resins for surface coatings**. London. SITA Technology. 1995.

[39] HARE, C. **Chemistry of film forming systems: oxidizing systems**. Journal of Protective Coatings & Linings, Philadelphia, v. 6, n. 10, p. 55-66, outubro 1989.

[40] BRANDAU, A. **Introduction to coatings technology**. Philadelphia. Federation of Societies for Coatings Technology, 1990.

[41] FAZANO, C. A.T. V. **Tintas, métodos de controle de pinturas e superfícies**. 6. ed. SP. Hemus Editora, 2002

[42] SEMCO EQUIPAMENTOS. **DISPERSOR**. Disponível em:
<http://www.semcoequipamentos.com.br/misturas/catalogos/semco_catalogo_dispensor.pdf>
Acesso em 08 de maio de 2010.

[43] NETZSCH MOAGEM. **MOINHO HORIZONTAL**. Disponível em:
<<http://www.netzsch-grinding.com/pt/produtos-solucoes/moagem-a-umido/moinho-agitador-zetar.html>>. Acesso em 08 de maio de 2010.

[44] **REVISTA MEIO FILTRANTE**. Tintas sem contaminação. Disponível em:
<<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=321>>. Acesso em 08 de maio de 2010.

[45] JS MULTIENVASES. **Envasadoras automáticas**. Disponível em:
<http://www.jsmultienvase.com.br/produtos_img.asp?idmenu=9>. Acesso em 08 de maio de 2010.

[46] PORTAL ECONÔMICO. **HISTÓRIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA**. Disponível em:
<http://negocios.maiadigital.pt/hst/sector_actividade/quimica/caracterizacao/esboco>.
Acesso em 08 de maio de 2010.

[47] SITIVESP. Sindicato das Indústrias de Tintas e Vernizes do Estado de São Paulo.
MANUAL DE REPINTURA AUTOMOTIVA. Disponível em:
<http://www.sitivesp.org.br/sitivesp/publicacoes/manual_repintura.htm> . Acesso em 01 de abril de 2010.

[48] JERMOLOVICIUS, L. A., SENISE, J. T., BUSSO, R. del, CARDOSO FILHO, E. P
Recuperação de ácido tereftálico a partir de resíduos de PET via hidrólise estimulada por irradiação com micro-ondas. IX SILUBESA – Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Seguro. 9-14 de abril. 2000. 2907-2811

[49] PERRY, R. H.; J. H. **Chemical engineer's handbook**. 5. ed. Tokyo. McGraw-Hill. Kogakusha. 1973. pp. 9-8.

[50] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1545-07**. Standard test method for viscosity of transparent liquids by bubble time method, 2007. Volume 06.01.

[51] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1544-04**. Standard test method for color of transparent liquids: Gardner color scale, 1998. Volume 06.01.

[52] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1639-90**. Standard test method for acid Value of organic coating materials, 1996. Volume 06.03.

[53] LABORATÓRIOS DE TECNOLOGIAS AMBIENTAIS. **Análises físico-químicas cor, turbidez, pH, temperatura, alcalinidade e dureza MIEB - 2007/08**. Disponível em: <<http://www.biologica.eng.uminho.pt/TAEL/downloads/analises/cor%20turbidez%20ph%20%20alcalinidade%20e%20dureza.pdf>>. Acesso em 08 de maio de 2010.

[54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1475-98**. Standard test method for density of liquids, 2008. Volume 06.01.

[55] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1200-94**. Standard test method for viscosity, 2005. Volume 06.01.

[56] IPT. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Pintura de Manutenção Industrial**. São Paulo. 3. ed. 1989.

[57] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1210-05**. Standard test method for fineness of dispersion of pigment-vehicle systems by Hegman-type gage, 2010. Volume 06.01.

[58] ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9676**. Tintas: determinação do poder de cobertura (opacidade), 1986.

[59] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2369-07**. Standard test method for volatile content for paints, 2004. Volume 06.01.

[60] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1640-03**. Standard test method for drying time for paints, 2009. Volume 06.01.

[61] SHERWIN WILLIAMS – Gestão Integrada. **MT-060**. Marcação de Fita. Revisão 02. 17/03/2007. Documento interno.

[62] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5830**. Determinação de estabilidade acelerada de resinas e vernizes, 1976.

[63] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN 53157**. Paints, varnishes and similar coating materials; assessment of the mechanical damping behaviour of coatings using the König pendulum apparatus (pendulum damping test). Beuth Verlag GmbH, 1987.

[64] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D523-89**. Standard test method for specular gloss, 2008. Volume 06.01.

[65] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5767-95**. Standard test methods for instrumental measurement of distinctness-of-image gloss of coating surfaces, 2004. Volume 06.01.

[66] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3359- 09**. Standard test methods for measuring adhesion by tape test. 2008. Volume 06.01

[67] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2247-02**. Standard practice for testing water resistance of coatings in 100% relative humidity, 1999. Volume 06.01.

[68] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN 53209**. Designation of degree of blistering of paint coatings. Beuth Verlag GmbH, 1970.

[69] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G154-06**. Standard practice for operating fluorescent light apparatus for UV exposure of nonmetallic material, 2004. Volume 14.04.

[70] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B117-09**. Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, 2007. Volume 03.02.

[71] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D522 - 93a**. Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings, 2008. Volume 06.01.

[72] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4141-07**. Standard practice for conducting black box and solar concentrating exposures of coatings, 2007. Volume 06.01 .

[73] WEATHER TEST. **Campos de Intemperismo natural na Flórida**. Disponível em: <<http://www.google.com.br/imgres?imgurl=https://www.myweathertest.com/Settings/Photo.jpg>>. Acesso em 08 de maio de 2010.

[74] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D4214-07**. Standard methods for evaluating the degree of chalking of exterior paint films, 2007. Volume 06.01.

[75] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D714- 02**. Standard test method for evaluating degree of blistering of paints, 2009. Volume 06.01.

[76] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D661-93**. Standard Test Method for Evaluating Degree of Cracking of Exterior Paints, 2005. Volume 06.01.

[77] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2244-09b**. Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates, 2009. Volume 06.01.

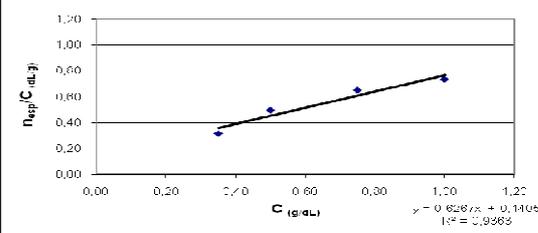
ANEXOS

I) DETERMINAÇÃO DAS VISCOSIDADES E MASSAS MOLECULARES DAS SOLUÇÕES DE PET (ITEM 10.1 - TABELA 14)

I.1) PET NÃO HIDROLISADO

Tabela 18 - 1ª. Medição PET não hidrolisado

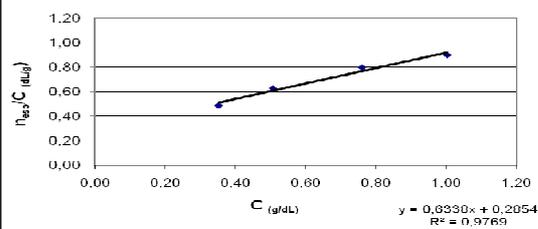
C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{esp} \cdot C$ (dL/g)
1,00	1,1666	404,67	0,03358	0,7338	0,7338
0,75	1,1681	346,64	0,02880	0,4871	0,6494
0,50	1,1649	291,64	0,02416	0,2477	0,4954
0,35	1,1701	258,20	0,02149	0,1096	0,3130
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\frac{\eta_{\text{agua}}}{\rho_{\text{agua}} \times t_{\text{agua}}}$	
195,58	1,3922	0,01937	141,55	7,113E-05	



MM (g/mol)
11935,6

Tabela 19 - 2ª. Medição PET não hidrolisado

C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{esp} \cdot C$ (dL/g)
1,00	1,1635	438,86	0,03777	0,9008	0,8982
0,76	1,1601	371,78	0,03191	0,6056	0,7965
0,51	1,1697	302,44	0,02617	0,3169	0,6251
0,35	1,1688	269,05	0,02326	0,1706	0,4839
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\frac{\eta_{\text{agua}}}{\rho_{\text{agua}} \times t_{\text{agua}}}$	
192,95	1,3922	0,01987	136,10	7,40E-05	

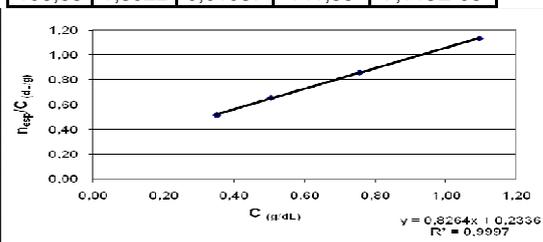


MM (g/mol)
12818,7

I.2) PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 3 MINUTOS POR MICRO-ONDAS

Tabela 20 - 1ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 3 minutos por micro-ondas

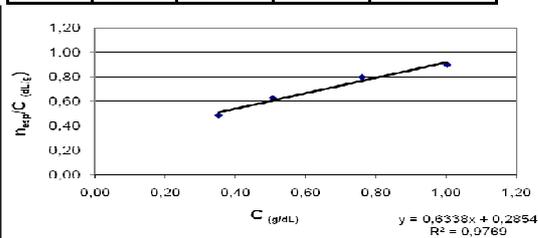
C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{\text{esp}} \cdot C$ (dL/g)
1,0950	1,1535	529,67	0,04346	1,2439	1,1360
0,755	1,1564	388,56	0,03196	0,6502	0,8606
0,5037	1,1639	311,12	0,02576	0,3299	0,6549
0,3504	1,1657	275,97	0,02288	0,1815	0,5179
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
195,58	1,3922	0,01937	141,55	7,113E-05	



MM
(g/mol)
10127,7

Tabela 21 - 2ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 3 minutos por micro-ondas

C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{\text{esp}} \cdot C$ (dL/g)
1,00	1,1635	438,86	0,03777	0,9008	0,8982
0,76	1,1601	371,78	0,03191	0,6056	0,7965
0,51	1,1697	302,44	0,02617	0,3169	0,6251
0,35	1,1688	269,05	0,02326	0,1706	0,4839
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
192,95	1,3922	0,01987	136,10	7,40E-05	

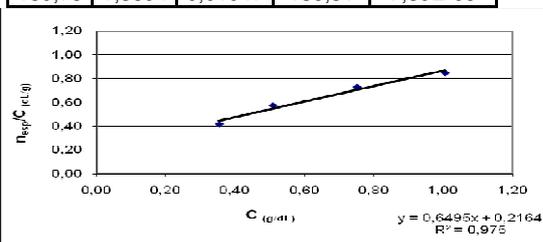


MM
(g/mol)
12818,7

I.3) PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 8 MINUTOS POR MICRO-ONDAS

Tabela 22 - 1ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 8 minutos por micro-ondas

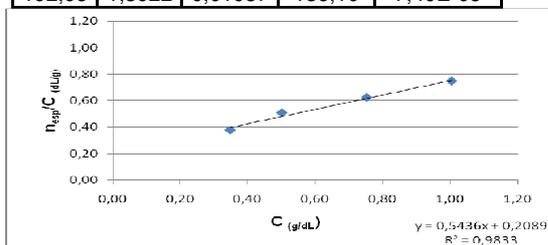
C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{\text{esp}}C$ (dL/g)
1,0046	1,1685	417,75	0,03605	0,8516	0,8477
0,7507	1,1634	350,52	0,03012	0,5468	0,7284
0,5078	1,1683	291,29	0,02514	0,2908	0,5727
0,3533	1,1679	258,92	0,02233	0,1470	0,4161
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
189,75	1,3894	0,01947	136,31	7,39E-05	



MM (g/mol)
9,256,2

Tabela 23 - 2ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 8 minutos por micro-ondas

C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{\text{esp}}C$ (dL/g)
1,00	1,1660	402,82	0,03474	0,7485	0,7457
0,75	1,1632	339,15	0,02918	0,4685	0,6224
0,50	1,1670	288,84	0,02493	0,2548	0,5077
0,35	1,1641	261,14	0,02249	0,1316	0,3770
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
192,95	1,3922	0,01987	136,10	7,40E-05	

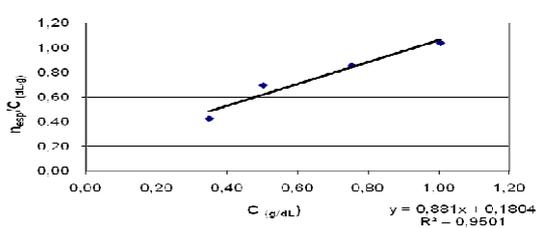


MM (g/mol)
8880,0

I.4) PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 12 MINUTOS POR MICRO-ONDAS

Tabela 24 - 1ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 12 minutos por micro-ondas

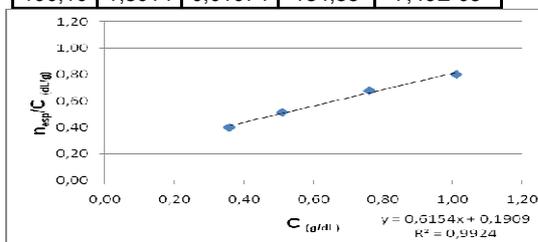
C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{\text{esp}}C$ (dL/g)
1,0037	1,1588	472,76	0,03896	1,0433	1,0394
0,7528	1,1578	380,85	0,03136	0,6446	0,8563
0,5019	1,1647	310,69	0,02547	0,3497	0,6967
0,3491	1,1661	264,13	0,02191	0,1488	0,4262
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	$t_{\text{água}}$ (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
192,25	1,3946	0,01907	141,55	1,11E-05	



MM
(g/mol)
7472,6

Tabela 25 - 2ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 12 minutos por micro-ondas

C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	$\eta_{\text{esp}}C$ (dL/g)
1,01	1,1707	408,41	0,03569	0,8076	0,7996
0,76	1,1673	343,14	0,02990	0,5142	0,6764
0,51	1,1733	284,50	0,02492	0,2619	0,5131
0,36	1,1724	257,83	0,02256	0,1428	0,3985
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	$t_{\text{água}}$ (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
190,10	1,3914	0,01974	134,88	7,46E-05	

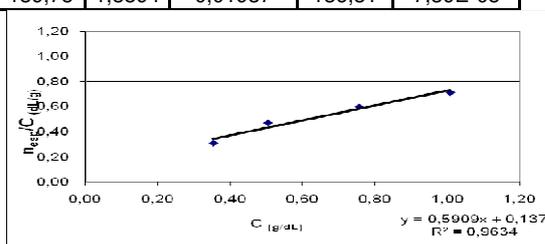


MM
(g/mol)
7986,8

I.5) PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 16 MINUTOS POR MICRO-ONDAS

Tabela 26 - 1ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 16 minutos por micro-ondas

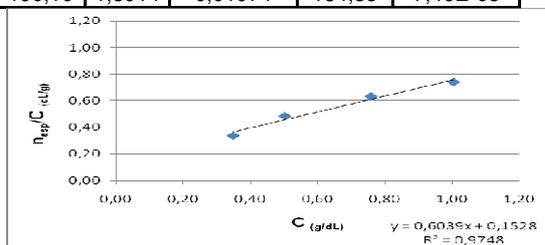
C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	η_{esp}/C (dL/g)
1,0007	1,1724	386,36	0,03346	0,7181	0,7131
0,7553	1,1689	327,77	0,02830	0,4532	0,6001
0,5035	1,1734	278,09	0,02410	0,2377	0,4721
0,3525	1,1727	249,38	0,02160	0,1093	0,3100
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\eta_{\text{agua}} / \rho_{\text{agua}} \times t_{\text{agua}}$	
189,75	1,3894	0,01937	136,31	7,39E-05	



MM (g/mol)
5405,8

Tabela 27 - 2ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 16 minutos por micro-ondas

C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	η_{esp}/C (dL/g)
1,01	1,1679	395,08	0,0344	0,7444	0,7404
0,76	1,1640	336,41	0,02923	0,4803	0,6327
0,50	1,1694	281,14	0,02454	0,2429	0,4831
0,35	1,1702	252,47	0,02205	0,1169	0,3350
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	t_{agua} (seg)	$\eta_{\text{agua}} / \rho_{\text{agua}} \times t_{\text{agua}}$	
190,10	1,3914	0,01974	134,88	7,46E-05	

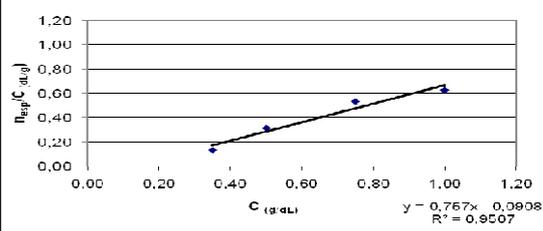


MM (g/mol)
6146,5

I.6) PET PARCIALMENTE HIDROLISADO IRRADIADO 20 MINUTOS POR MICRO-ONDAS

Tabela 28 - 1ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 20 minutos por micro-ondas

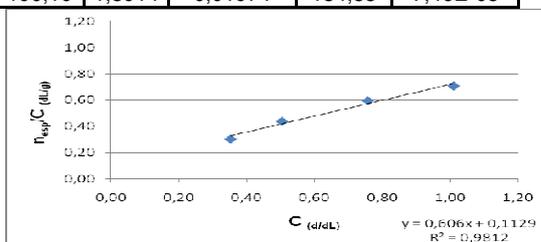
C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	η_{esp}/C (dL/g)
1,00	1,1614	381,1	0,03148	0,6255	0,6255
0,75	1,1647	327,19	0,02710	0,3995	0,5327
0,50	1,1634	270,87	0,02241	0,1573	0,3147
0,35	1,1678	243,92	0,02026	0,0461	0,1318
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	$t_{\text{água}}$ (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
195,58	1,3922	0,01937	141,55	7,11E-05	



MM
(g/mol)
3332,0

Tabela 29 - 2ª. Medição PET parcialmente hidrolisado irradiado 20 minutos por micro-ondas

C (g/dL)	ρ (g/cm ³)	Tempo (seg)	η (poise)	η_{esp}	η_{esp}/C (dL/g)
1,01	1,1692	387,35	0,03380	0,7121	0,7057
0,76	1,1668	328,75	0,02863	0,4501	0,5948
0,50	1,1716	275,53	0,02410	0,2204	0,4369
0,35	1,1715	250,01	0,02186	0,1073	0,3038
t_{solv} (seg)	ρ_{solv}	η_{solv}	$t_{\text{água}}$ (seg)	$\frac{\eta_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}} \times t_{\text{água}}}$	
190,10	1,3914	0,01974	134,88	7,46E-05	



MM
(g/mol)
4305,3

II) CÁLCULOS PARA FORMULAÇÃO DE RESINA ALQUÍDICA

1) Cálculos para a fórmula original (tabela 30):

Tabela 30 – Cálculos de equivalentes para resina alquídica

<i>Matéria Prima</i>	<i>% massa</i>	<i>W (g)</i>	<i>PM</i>	<i>m₀</i>	<i>f₁</i>	<i>e_a</i>	<i>e_b</i>	<i>H₂O (g)</i>
Ácido Graxo de Soja	17,68%	636,500	280,000	2,273	1	2,273	-	40,918
Anidrido Ftálico	13,10%	736,600	148,200	4,970	2	9,941	-	89,466
Glicerina	20,46%	471,600	92,100	5,121	3	-	15,362	-
Total	51,24%	1844,700		12,364		12,214	15,362	130,383

- ✓ $W (g)$ = quantidade em gramas da mistura monomérica inicial que contém eos equivalentes ácidos.
- ✓ PM = peso molecular.
- ✓ m_0 = total de moles no início da reação.
- ✓ f_1 = funcionalidade do monômero (número de grupos reativos existentes na molécula do composto).
- ✓ e_a = quantidade de equivalentes-grama dos monômeros que contém o grupo funcional ácido (carboxila).
- ✓ e_b = quantidade de equivalentes-grama dos monômeros que contém o grupo funcional básico (hidroxila).
- ✓ $H_2O (g)$ = quantidade de água formada a partir do monômero.
- ✓ IA_0 = índice de acidez teórico antes do início da reação.
- ✓ IA = índice de acidez (esperado para esta resina é de 15 mg KOH/g resina sólida).

2) Funcionalidade Média (F): $F = 2 \times e_a / m_0 = 1,975$.

3) Excesso de Hidroxilas (R): usualmente se trabalha com excesso do componente básico, visando consumir todo o componente ácido. Este excesso de hidroxilas é utilizado para reações em sistemas do tipo dois componentes (item 4.3.4.3): $R = e_b/e_a = 1,257$.

4) Rendimento teórico (Y_0) (quando $IA = 0$, antes do início da reação):

$$Y_0 = W - H_2O = 1844,7 - 130,38 = (1714,32/1844,7) \cdot 100 \text{ ou } 92,93\%$$

5) Grau de conversão polimérica em função do $IA (P)$:

$IA_0 = (\text{equivalente grama do hidróxido de potássio} \cdot e_a) / W = (56100 \cdot 12,21) / 1844,7 = 371,44$.

$P = IA_0 - (IA / IA_0) = 371,44 - (15 / 371,44) \cdot 100 = 95,96\%$.

6) Massa Molecular média em função do IA: $M\bar{n} = 56100 / IA = 3740$.

Os cálculos para todas as opções de resinas alquídicas formuladas com PET são apresentados na tabela 31:

Tabela 31 – Cálculos para resinas alquídicas formuladas com PET

Matéria Prima	Fórmula Original	Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Ácido Graxo de Soja	636,50	636,50	636,50	636,50	636,50	636,50	636,50	636,50
Glicerina	471,60	400,86	400,86	330,12	330,12	330,12	330,12	330,12
Anidrido Ftálico	736,60	626,11	626,11	515,62	515,62	515,62	515,62	515,62
PET	-	181,13	181,13	362,36	362,36	362,36	362,36	362,36
Xilol (solvente de refluxo)	163,10	163,10	163,10	163,10	163,10	163,10	163,10	163,10
Xilol (solvente de diluição)	1592,30	1592,30	1592,30	1592,30	1592,30	1592,30	1592,30	1592,30
Total	3600,00	3600,00	3600,00	3600,00	3600,00	3600,00	3600,00	3600,00
Funcionalidade (F)	1,976	1,976	1,976	1,976	1,977	1,977	1,977	1,977
Excesso de Hidroxilas (R)	1,258	1,218	1,218	1,218	1,164	1,164	1,164	1,164
Rendimento Teórico % (Y_0)	93,40	92,97	92,97	92,93	93,01	93,01	93,01	93,01
Grau de Conversão Polimérica % (P)	95,96	97,05	94,07	93,83	97,87	98,15	98,01	97,73
Massa Molecular Média ($M\bar{n}$)	3740	5243	2805	2527	7530	8630	8500	7101

Tabela 32 – Qualificação da resina alquídica 1ª. medição

Parâmetros de Qualidade da resina alquídica			Fórmula Original	Resina Alquídica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedade da resina alquídica	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Densidade	ASTM D1475	0,92 a 0,94 g/cm ³	0,936	0,926	0,923	0,922	0,928	0,924	0,922	0,920
Cor Gardner	ASTM D 1544	10 máximo	10	9	10	9	9	10	9	9
Viscosidade Gardner	ASTM D1545	Y a Z ₁	Y	Y+	Y-	Y	Z-	Z ₁	Z ₁	Z-
Índice de Acidez	ASTM D 1639	15 máximo	15	11,2	20,6	23	7,8	6,6	6,8	8
% Sólidos	ASTM D 2639	46 a 50 %	49	49,2	49,1	47	49	49,2	49,5	49,1
Aspecto	VISUAL	Transparente	Limpo	Turvo	Limpo	Limpo	Limpo	Limpo	Limpo	Turvo
Resíduo	%	Isento	I	1,3	3,4	1,1	1	0,4	0,2	0,9

Tabela 33 – Qualificação da resina alquídica 2ª. medição

Parâmetros de Qualidade da resina alquídica			Fórmula Original	Resina Alquídica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedade da resina alquídica	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Densidade	ASTM D1475	0,92 a 0,94 g/cm ³	0,938	0,932	0,926	0,931	0,934	0,926	0,926	0,926
Cor Gardner	ASTM D 1544	10 máximo	9	10	10	9	10	9	10	10
Viscosidade Gardner	ASTM D1545	Y a Z ₁	Y	Z-	Y	Y-	Z+	Z ₁	Z+	Z
Índice de Acidez	ASTM D 1639	15 máximo	15	10,2	19,4	21,4	7,1	6,4	6,4	7,8
% Sólidos	ASTM D 2639	46 a 50 %	49	49,4	49,5	46	49,4	48,4	48,4	49,3
Aspecto	VISUAL	Transparente	Limpo	Turvo	Limpo	Limpo	Limpo	Limpo	Limpo	Turvo
Resíduo	%	Isento	I	1,3	3,2	1,3	0,8	0,4	0,2	0,9

III) RELAÇÕES VOLUMÉTRICAS DE CÁLCULOS PARA TINTAS

O dimensionamento adequado de uma formulação foi feito por relações úteis de peso e volume:

✓ Densidade = $\frac{\text{massa em gramas}}{\text{volume em cm}^3}$

✓ Concentração Pigmento/Volume (PVC): é a relação entre o volume de pigmento e o volume total de substâncias sólidas presentes na formulação, geralmente expressada em percentagem:

$$\text{PVC} = \frac{\text{volume de pigmento}}{\text{Volume total de substâncias não-voláteis}} \times 100 (\%)$$

✓ Relação Pigmento/Veículo (RP/V): muito usada para se exprimir a concentração de pigmento em uma formulação, sendo definida como a relação entre a massa de pigmento e a massa de constituintes não-voláteis do veículo:

$$\text{RP/V} = A / B \times 100 (\%)$$

Onde: A = massa do(s) pigmento(s)

B = massa dos constituintes não voláteis do veículo

II.1) Definição do Produto

Produto: esmalte sintético branco de secagem ao ar.

Configurações do produto:

✓ % pigmentos:	24 a 26
✓ % veículo sólido:	29 a 31
✓ % total de não voláteis:	54 a 57
✓ % materiais voláteis:	44 a 46
✓ PVC (%)	15 a 20
✓ Densidade (g/cm ³)	1,100 a 1,150

Caracterização das matérias primas:

- ✓ Pigmento: dióxido de titânio tipo rutilo
- ✓ Resina: alquídica (50% de sólidos em xilol) [ver item 9.1]
- ✓ Solventes: xilol, aguarrás mineral
- ✓ Secantes: octoatos de cobalto, manganês, chumbo e cálcio
- ✓ Aditivos: lecitina de soja (dispersante), meko (Metiletilcetoxima – antipele – solução 1% em xilol)

II.2) Ilustração dos cálculos

✓ % em massa: para facilitar e diminuir as diversas operações de cálculo de cada componente da formulação, estabeleceu-se um fator obtido de $100/3981 = 0,02512$; assim por exemplo, tem-se Dióxido de titânio: $1000 \times 0,02512 = 25,12$. Os cálculos dos demais componentes estão na tabela 35.

✓ Percentual de Pigmento = % em massa de dióxido de titânio = 25,12 %

✓ Percentual de veículo sólido =

$$\% \text{ em massa da resina} \times \% \text{ sólidos da resina} = 60,23 \times 50/100 = 30,15\%$$

✓ Percentual total de não voláteis = soma da quantidade de todos os materiais não voláteis = 56,37 %

✓ Percentual de materiais voláteis = $100 - \text{Percentual total de não voláteis} = 100 - 56,37 = 43,63\%$

✓ Cálculo de PVC:

Pigmento: $1000 / 4,2 \text{ (p.ex.)} = 238 \text{ cm}^3$

Resina: $2400 / 0,930 = 2581 \text{ cm}^3$

Veículo Sólido: $2400 \times 50/100 = 1200 \text{ g de veículo}$
 1200 g de xilol

$$1200 / 0,866 = 1386 \text{ cm}^3 \text{ de xilol}$$

$$2581 - 1386 = 1195 \text{ cm}^3$$

$$\text{PVC} = \frac{\text{volume de pigmento}}{\text{Volume de pigmento} + \text{volume de sólido}} \times 100 (\%)$$

$$\text{PVC} = (238 / (238 + 1195)) \times 100 = 16\%$$

✓ Influência do PVC:

Tabela 34 – Influência do PVC no brilho do esmalte sintético

PVC	Até 30	30 – 40	40 – 50	Maior que 50
BRILHO	Brilhante	Semibrilho	Semifosco	Fosco

✓ Densidade = (3981/3521) = 1,131 g/cm³

✓ RP/V = (1000 g dióxido de titânio) / (1200 g veículo sólido) * 100 (%) = 83,3 %

Tabela 35 – Cálculos para formulação de esmalte sintético

Matéria-Prima	Descrição	Valor (g)	% em massa	Densidade (g/cm³)	volume (mL)	% sólidos	% não voláteis
Pigmento	Dióxido de Titânio Rutilo	1000	25,12	4,2	238,10	100,00	25,12
Dispersante	Lecitina de Soja	15	0,38	1,036	14,48	100,00	0,38
Veículo	Resina 50% em Xilol	2400	60,29	0,93	2580,65	50,00	30,15
Solvente	Xilol	200	5,02	0,86	232,56	-	-
Solvente	Aguarrás Mineral	300	7,54	0,774	387,60	-	-
Secante	Octoato de Cobalto 6%	12	0,3	0,92	13,04	75,00	0,23
Secante	Octoato de Manganês 6%	12	0,3	0,97	12,37	84,00	0,25
Secante	Octoato de Chumbo 24%	20	0,5	1,14	17,54	63,00	0,32
Secante	Octoato de Cálcio 4%	14	0,35	0,91	15,38	75,00	0,26
Aditivo	Antipele (solução 1% em xilol)	8	0,2	0,86	9,30	-	-
Total		3981,00	100,00	1,131	3521,02		56,70

Tabela 36 – Qualificação do esmalte sintético líquido 1ª. medição

Parâmetros de Qualidade do esmalte sintético			Fórmula Original	Resina Alquídica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedades do esmalte sintético	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Densidade	ASTM D1475	1,05 a 1,15 g/cm ³	1,04	1,12	1,10	1,10	1,10	1,15	1,13	1,11
Fineza	ASTM D 1210	7,5 mínimo	7,5	8	8	8	8	8	8	8
Viscosidade	ASTM D1200	70 a 90 segundos	69	69	76	78	70	76	71	73
Cobertura	ASTM D 1639	14 a 18 mm Placa 7	16	17	16	15	16	17	15	16
% Sólidos	ASTM D 2639	54 a 57 %	56,8	55	54,6	57	54,8	56	54	53,7
Estabilidade em estufa	NBR 5830	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração

Tabela 37 – Qualificação do esmalte sintético líquido 2ª. medição

Parâmetros de Qualidade do esmalte sintético			Fórmula Original	Resina Alquídica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedades do esmalte sintético	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Densidade	ASTM D1475	1,05 a 1,15 g/cm ³	1,06	1,08	1,08	1,08	1,10	1,09	1,11	1,15
Fineza	ASTM D 1210	7,5 mínimo	7,5	8	8	8	8	8	8	8
Viscosidade	ASTM D1200	70 a 90 segundos	71	71	74	76	70	74	70	71
Cobertura	ASTM D 1639	14 a 18 mm Placa 7	16	15	15	16	16	15	17	17
% Sólidos	ASTM D 2639	54 a 57 %	55,2	55	53,4	56	53,2	54	54	55,3
Estabilidade em estufa	NBR 5830	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração

Tabela 38 – Qualificação do Esmalte Sintético 1ª. Medição

Parâmetros de Qualidade do Esmalte Alquídic			Fórmula Original	Resina Alquídic com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídic com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedade do Filme do Esmalte	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Secagem ao Pó	ASTM D1640	10 – 15 min	12	7	13	11	11	14	12	15
Secagem ao toque	ASTM D 1640	15 – 20 min	18	13	19	20	16	21	14	20
Secagem ao manuseio	ASTM D1640	12 horas	12	11	11	12	11	12	11	12
Marca de Fita		24 horas	24	24	24	24	24	24	24	24
Dureza "König"	DIN 53157	15 segundos	14	18	31	21	15	17	19	15
Brilho	ASTM D 523	85 mínimo	86	88	85	90	88	87	89	87
DOI	ASTM D5797	60 mínimo	65	69	70	66	70	70	70	70
Aderência	ASTM D3359	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0
Câmara Úmida	DIN 53209	72 h a 60° C M1G1	M2G3	M1G1	M4G3	M3G3	M1G1	M3G3	M1G1	M3G3
Aderência após Câmara Úmida	ASTM D3359	Máximo Gr1	Gr4	Gr0	Gr0	Gr2	Gr3	Gr0	Gr3	Gr4
"Salt Spray"	ASTM B-117	360 h Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0
QUV	ASTM G-154	240 h Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Intemperismo Natural		90 dias Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Flexibilidade	ASTM D522	Mínimo 8,75%	13,2	13,4	13,1	13,2	13,0	13,3	13,2	13,2
Repintura		Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração

Tabela 39 – Qualificação do Esmalte Sintético 2ª. Medição

Parâmetros de Qualidade do Esmalte Alquídico			Fórmula Original	Resina Alquídica com substituição de 15% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			Resina Alquídica com substituição de 30% de Glicerina e Anidrido Ftálico por PET			
				Sem Hidrólise	3 min irradiação	8 min irradiação	Sem hidrólise	3 min irradiação	16 min irradiação	20 min irradiação
Propriedade do Filme do Esmalte	Método	Especificação		Opção 1	Opção 2	Opção 3	Opção 4	Opção 5	Opção 6	Opção 7
Secagem ao Pó	ASTM D1640	10 – 15 min	14	9	13	15	11	14	10	11
Secagem ao toque	ASTM D 1640	15 – 20 min	20	11	19	18	14	17	14	16
Secagem ao manuseio	ASTM D1640	12 horas	12	9	13	12	11	12	11	12
Marca de Fita		24 horas	24	24	24	24	24	24	24	24
Dureza “König”	DIN 53157	15 segundos	14	16	31	19	15	19	15	15
Brilho	ASTM D 523	85 mínimo	86	86	85	88	86	87	85	87
DOI	ASTM D5797	60 mínimo	60	70	70	60	70	70	70	70
Aderência	ASTM D3359	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0
Câmara Úmida	DIN 53209	72 h a 60° C M1G1	M2G3	M1G1	M4G3	M3G3	M1G1	M3G3	M1G1	M3G3
Aderência após Câmara Úmida	ASTM D3359	Máximo Gr1	Gr4	Gr0	Gr0	Gr2	Gr3	Gr0	Gr3	Gr4
“Salt Spray”	ASTM B-117	360 h Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0
QUV	ASTM G-154	240 h Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Intemperismo Natural		90 dias Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
Flexibilidade	ASTM D522	Mínimo 8,75%	13,2	13,4	13,3	13,2	13,4	13,1	13,2	13,2
Repintura		Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)