

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

EFEITO DA ADIÇÃO DE PET PÓS-CONSUMO EM TINTAS COMERCIAIS

Oscar de Almeida Neuwald^a, Julia Cesa Pagnusati^a, Diego Piazza^b, Ademir José Zattera^c,
Lisete Cristine Scienza^d

Abstract

The paint sector is in continuous search for products and processes more efficient, with low cost to ensure safety and reduced environmental impact. Concerning the use of polymer wastes, poly(ethylene terephthalate) - PET in a product with higher added value, mixtures of commercial paints with cryogenically milled post-consumer PET were performed. A polyester based powder paint, a liquid paint (with pigment) and a varnish containing 0, 5 and 10 wt% of PET. The painted carbon steel panel were subjected to the tests of adhesion, flexibility, impact resistance, gloss measurement and immersion tests in NaCl 3.5 % (wt/v). All samples showed good adhesion to the substrate. The presence of PET had no effect in the flexibility of the powder paint, however the percentage of 10 wt% of PET induced the formation of cracks in the liquid paint. None of the tested coatings showed satisfactory performance in the impact test and all presented a significant reduction in brightness. The powder paint showed good corrosion resistance while the liquid paint and the varnish showed bubbles along the incision and in some places the surface and severous subcutaneous migration. It was concluded that post-consumer PET can be used as a partial substitute of the resin in a polyester based powder paint, and an alternative for the reuse and subsequent reduction of the final disposal of waste PET in landfills. However, the addition of PET in liquid paints can compromise their physical and corrosion resistance properties.

Keywords: Post-consumer PET, powder paint, liquid paint, properties, corrosion.

Resumo

O setor de tintas está em contínua busca por produtos e processos mais eficientes, de baixo custo, que garantam segurança e com reduzido impacto ambiental. Visando o aproveitamento de resíduos poliméricos, poli(tereftalato de etileno) - PET, em um produto com maior valor agregado, foram realizadas misturas de tintas comerciais com PET pós-consumo moído criogenicamente. Uma tinta a pó, uma tinta líquida (pigmentada) e um verniz de base poliéster contendo 0, 5 e 10% (m/m). As amostras pintadas foram submetidas aos ensaios de aderência, flexibilidade, resistência ao impacto, brilho e imersão em NaCl 3,5% (m/v). Todas as amostras apresentaram boa aderência ao substrato. A presença do PET não prejudicou a

^a Estudante de Engenharia Química - Universidade de Caxias do Sul

^b Mestre-Professor assistente - Universidade de Caxias do Sul

^c Doutor-Professor adjunto - Universidade de Caxias do Sul

^d PhD - Professor adjunto - Universidade de Caxias do Sul

flexibilidade da tinta a pó, contudo o percentual de 10% (m/m) de PET induziu à formação de fissuras na tinta líquida. Nenhuma das tintas testadas apresentou desempenho satisfatório no ensaio de impacto (direto e reverso) com carga superior a 20 kg.cm e todas apresentaram significativa redução de brilho. As tintas a pó apresentaram boa resistência à corrosão, já a tinta líquida e o verniz apresentaram bolhas junto à incisão e em alguns locais da superfície e migração subcutânea. Foi concluído que PET pós-consumo pode ser usado como substituto parcial da resina em uma tinta a pó base poliéster, sendo uma alternativa para o reuso e subsequente redução da disposição final de resíduos de PET em aterros. Contudo, em tintas líquidas a adição do PET pode comprometer as propriedades físicas e de resistência à corrosão.

Palavras-chave: PET pós-consumo, tinta a pó, tinta líquida, propriedades, corrosão.

Introdução

O PET, poli(tereftalato de etileno), vem conquistando um grande espaço na sociedade devido as suas características como leveza, razoável resistência mecânica e moldabilidade a baixa temperatura, aliadas ao preço baixo e a transparência. Utilizado para obtenção de embalagens, entrou no mercado brasileiro nos anos 90, sendo utilizada para bebidas carbonatadas após isso para embalagens de aguardente, detergente e xampu, entre outros (1-4) Porém, os rejeitos plásticos, devido a pouca degradabilidade e baixa densidade, ocupam um grande volume no meio ambiente por um longo tempo. Com o crescente uso deste tipo de material, principalmente na área de embalagens, cujo descarte é muito mais rápido quando comparado a outros produtos, tem-se um agravamento da situação dos locais de destino de lixo (1). Para minimizar os efeitos da disposição final de materiais poliméricos em aterros, além da reciclagem a reutilização destes materiais também é um importante meio de minimizar a geração de resíduos sólidos, possibilitando a obtenção de novos produtos.

A tinta é um produto utilizado para revestimento de materiais com a finalidade de proteger e embelezar. As propriedades das tintas variam dependendo da sua resina, desde lavabilidade, resistência à ação do sol, resistência à corrosão, até flexibilidade, impermeabilidade e facilidade de aplicação. O crescimento do mercado de tinta em pó é decorrente de seu excelente desempenho, baixo custo, pouco consumo de energia, e fácil aplicação através do meio eletrostático (5,6).

O PET apresenta alguns problemas referentes ao seu uso como revestimento, como sua pobre aderência aos substratos metálicos, além disso, como um filme curado sua cristalinidade tende a progredir ocasionando a quebra e destacamento da película (6). Dessa forma, certos cuidados devem ser mantidos durante o processamento, como tipo de rosca, velocidade de rotação, faixa de temperatura, condições de moagem, tempo de cura. Controlando essas etapas do processamento pode se conseguir uma boa incorporação do resíduo na tinta (7).

A resina mais apropriada para se incorporar o PET na formulação de tintas tem sido estudada por diferentes grupos, porém a referencia é feita baseada na reciclagem química do PET, o qual é um processo que envolve produtos químicos, com subsequente geração de resíduos e um grande consumo de energia. Contudo, obtendo-se PET numa granulometria apropriada, é possível a sua direta incorporação em uma tinta. Tusubuku (7) empregou um processo de reciclagem mecânica do PET e sua subsequência incorporação em tintas em pó. Ele reporta a

obtenção de diferentes composições para revestimentos de tinta em pó baseados no uso do PET.

O presente trabalho se propôs ao reaproveitamento do PET pós-consumo incorporando-o em tintas para superfícies metálicas, com boas propriedades de proteção à corrosão, boas qualidades (flexibilidade, aderência e impermeabilidade) e custo reduzido comparado aos produtos atualmente disponíveis no mercado. Com a finalidade de adquirir essas propriedades à resina mais apropriada é uma a base de poliéster, no qual, além dessas propriedades, caracteriza-se com um melhor desempenho e gera um acabamento de maior qualidade.

Metodologia

O PET pós-consumo na forma de *flakes* foi fornecido como cortesia pela empresa SulPET® plásticos, sendo submetido à moagem criogênica em Moinho IKA e peneirado.

A formulação base utilizada nos ensaios do projeto foi adquirida junto à Pulverit® (formulação 1) e as demais foram adaptadas com diferentes concentrações de PET (formulação 2 e 3) cujas composições (em gramas) estão apresentadas na Tabela 1. A tinta foi designada como P0%, P5% e P10%. Para formulação base utilizou-se um Verniz bicomponente base poliéster Lazzudur da marca Sherwin Williams automotive finishes, as demais formulações foram adaptadas com diferentes concentrações de PET, cujas composições correspondentes a 0%, 5% e 10% (m/m) foram designadas como V0%, V5% e V10%. Para formulação base utilizou-se uma tinta bicomponente com coloração prata escuna base poliéster Lazzudur da marca Sherwin Williams automotive finishes, as demais formulações foram adaptadas com diferentes concentrações de PET, cujas composições correspondentes a 0%, 5% e 10% (m/m) de PET foram designadas como T0%, T5% e T10%.

Tabela 1 – Composição (em gramas) das tintas a pó formuladas

Componente / Formulação	1	2	3
Resina poliéster	550	500	450
TGIC	41,4	37,6	33,9
Alastrante	8	8	8
Benzoína	5	5	5
Cera	3	3	3
PET (crystal pós-consumo)	0	50	100
Sulfato de bário	121,6	125,4	129,1
Dióxido de titânio	270	270	270
Negro de fumo	1	1	1

Para a obtenção das tintas a pó, após a pesagem e homogeneização de todos os componentes das tintas, foi realizado a extrusão destas utilizando uma extrusora duplarrosca co-rotante MH-COR-20-32-LAB, com uma rotação de 200 rpm e alimentação em 13,6 rpm. A primeira zona de temperatura definida em 90 °C, a segunda em 105 °C e as demais em 120 °C. A tinta, depois de processada, foi submetida à moagem criogênica com nitrogênio líquido e o moinho usado para a operação foi da marca IKA modelo A11 basic. Para as tintas líquidas, os componentes foram misturados em um agitador mecânico Fisatom 713D, com uma

velocidade de rotação de 400 rpm durante 15 minutos. Após isso foi imerso no banho ultrassônico da petrodidática por 15 minutos.

Como substratos para aplicação das tintas produzidas foram utilizados painéis de aço carbono 1006, com dimensões de aproximadamente 15,0 cm x 10,0 cm x 0,08 cm. Os painéis metálicos foram lixadas manualmente (lixas 320#, 400#, 600#), lavadas com água corrente e secadas com fluxo de ar frio. Após seguiu-se à operação de fosfatização com fosfato de zinco por imersão com a sequência e os produtos da empresa Klintex Ltda.

A aplicação da tinta a pó sobre o substrato de aço carbono fosfatizado foi realizada através do sistema eletrostático, em uma cabine de pintura Master utilizando uma pistola para tinta em pó da marca Tecnoadvance. As amostras foram curadas em uma estufa convencional a uma temperatura de 220 °C durante 20 min. Para as tintas líquidas (pigmentada e verniz) inicialmente misturou-se o endurecedor à tinta bicomponente numa proporção de 1 para 5. Após isso a tinta é aplicada de maneira homogênea sobre o substrato através de uma pistola para tinta líquida. A tinta foi curada em uma estufa convencional a uma temperatura de 60 °C por 30 min. Após a cura os revestimentos apresentaram espessura de 0,055 mm ± 0,010 mm.

As amostras foram submetidas ao teste de aderência empregando o método da fita adesiva, segundo a norma ASTM D3359-Método B.

O ensaio de flexibilidade foi realizado segundo a norma ASTM D522 empregando um mandril cônico da Byk Gardner modelo 181.

No ensaio de resistência ao impacto utilizou-se um peso de 1 kg lançado a uma altura de 50 cm empregando um equipamento Impact tester da Byk Gardner, e foi realizado segundo a norma ASTM D2794.

O teste de brilho foi realizado com base na norma ASTM D 523. Os resultados obtidos são expressos em unidades de brilho (UB), utilizando um medidor de Brilho MultiGloss 268 Plus da marca Konica Minolta, com um refletor nos ângulo de 60°.

Para o teste de imersão a amostra foi revestida por cera de abelha sendo isolada uma área de 8 cm² no centro do corpo de prova. Após isso foi feita um risco de aproximadamente 1,5 cm com um estilete e as amostras foram imersas em aproximadamente 100 mL de solução de NaCl 3,5 % (m/v) durante 30 dias.

Resultados e discussão

A incorporação do PET pós-consumo à tinta a pó não ocasionou problemas no processamento nem na aplicação do revestimento no substrato. O filme obtido tinha um aspecto aparente mais rugoso que a tinta sem o PET. Na tinta líquida e no verniz ocasionaram alterações visuais nas tintas, tornando-a mais rugosa e sem brilho, podendo ser observados os grânulos de PET sobre a superfície curada. A aplicação no corpo de prova foi dificultada pelo fato da tinta tornar-se mais viscosa.

Quanto ao ensaio de aderência ao substrato, os revestimentos com tinta em pó e verniz (P0% e P5% PET) não apresentaram alterações, evidenciando que não há influencia da adição do

PET, classificando-se, segundo a norma da ASTM, como 5B, ou seja, 0% da película deslocada. Nas amostras com tinta pigmentada e verniz com 10% PET observou-se uma perda de aderência do metal com o substrato com a adição do PET, onde a amostra da tinta pigmentada com 5% PET e verniz 10% PET classificaram-se como 4B, ou seja, menos que 5% da película deslocada. A tinta pigmentada com 10% PET apresentou o maior deslocamento, classificando-se como 3B, ou seja, entre 5 e 35% da película deslocada.

No ensaio de flexibilidade observou-se que as amostras pintadas com a tinta em pó não apresentaram rachaduras ou perda de revestimento, evidenciando que adição do PET não altera as características da tinta. Porém, as amostras pintadas com verniz apresentaram fissuras e deslocamento da camada de tinta em todas as formulações, inclusive para a tinta isenta de PET. Os revestimento de tinta pigmentada nas formulações 0% e 5% PET não apresentaram rachaduras ou perda de revestimento, porém a formulação com 10 % PET apresentou fissuras e deslocamento da camada de tinta. A Figura 1 mostra o aspecto dos painéis com a tinta pigmentada após o ensaio de flexibilidade.



Figura 1- Aspecto dos painéis pintados com tinta líquida após o ensaio de flexibilidade:
a) T0%, b) T5% e c) T10%

Todos os revestimentos falharam quando submetidos ao ensaio de resistência ao impacto, apresentando fissuras e evidentes sinais de ruptura, tanto com aplicação da força direta quanto da reversa, indicando uma fraca resistência à ação de uma força incidente. Assim, pode-se perceber que o PET, na forma como foi introduzido no revestimento, altera as características de coesão da película que não resiste à ação de uma força instantânea.

Os resultados das amostras de brilho são mostrados na Figura 2. Observa-se nos valores o brilho da tinta reduz com a adição do PET. Isto é aceitável já que partículas de PET interceptam a superfície do revestimento, desviando a luz incidente acarretando na perda de brilho. Caso o aspecto do revestimento seja importante, a adição do PET pode comprometer a utilização da tinta.

Durante o ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% os revestimentos de tinta em pó apresentaram produtos de corrosão na incisão, não apresentando sinais de empolamento superficial ou migração subcutânea após 30 dias de ensaio. As amostras de tinta líquida apresentaram empolamento na incisão e, ao final do ensaio de migração subcutânea, foram observados evidentes sinais de deslocamento nas amostras V0% e V5%, apresentando pontos com mais de 5 mm de deslocamento, o que reprova uma tinta. A amostra V10% apresentou um baixo grau de deslocamento, com média de deslocamento de 1,1 mm e valor mínimo 1 mm e valor máximo 2 mm. As amostras T5% e T10% apresentaram empolamento na incisão e a amostra de 0% apresentaram bolhas na superfície. Após a migração subcutânea, as amostras T0% e T10% apresentaram deslocamento superior a 5 mm, ou seja, foram

reprovadas. A formulação com 5% PET apresentou média de deslocamento de 3,8 mm, valor mínimo 2 mm e valor máximo 4,6 mm.

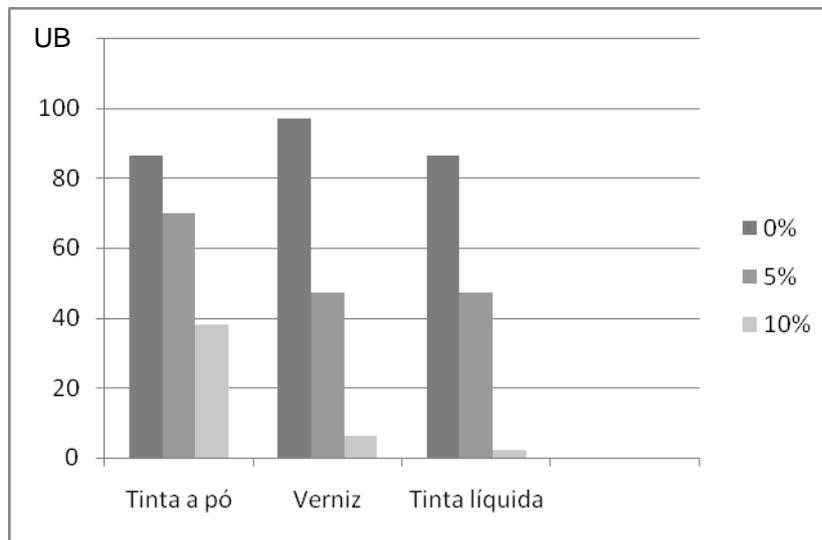


Figura 2 – Medida de brilho em ângulo 60° para as tintas contendo 0%, 5% e 10% (m/m) de PET pós-consumo.

Desta forma verifica-se que a adição de PET nos revestimentos não proporcionou melhorias nas propriedades de proteção à corrosão como reportado por Tsubuku (7) para revestimentos de tinta a pó.

Conclusões

A viabilidade técnica da incorporação do PET nas tintas foi comprovada após a aplicação do filme no substrato, onde foram avaliadas propriedades mecânicas e de desempenho a corrosão.

Todas as amostras de tinta a pó apresentaram boa aderência ao substrato. Já nas de tinta líquida e verniz houve perda de aderência do metal com o substrato com a adição do PET.

A presença do PET não prejudicou a flexibilidade da tinta a pó, contudo o percentual de 10% de PET induziu à formação de fissuras na tinta líquida pigmentada. Além disso, nenhuma das tintas testadas apresentou desempenho satisfatório no ensaio de impacto (direto e reverso).

Foi comprovado que com a adição de PET ocasionou significativa redução de brilho, especialmente para o verniz. Com uma redução de 90% do brilho da amostra sem o PET, para a formulação com 10% PET.

Após 30 dias de imersão em solução salina as amostras com tinta a pó não apresentaram incidência de bolhas ou pontos de corrosão. Já a tinta líquida e o verniz apresentaram bolhas junto à incisão e em alguns locais da superfície e migração subcutânea, onde ocorreu deslocamento do revestimento superior a 5 mm.

Foi concluído que PET pós-consumo pode ser usado como substituto parcial da resina em uma tinta a pó base poliéster apresentando boas propriedades mecânicas, ocasionando uma uniformidade da camada de tinta sobre a superfície metálica, sendo assim, uma alternativa para o reuso e subseqüente redução da disposição final de resíduos de PET em aterros sanitários. Contudo, em tintas líquidas (verniz e pigmentada) a adição de resíduos de PET pode comprometer significativamente as propriedades físicas e de resistência à corrosão.

Referências bibliográficas

- (1) MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros**, vol.8, n.2, pp. 68-75, 1998.
- (2) VANINI, G.; CASTRO, E. V. R. ; SILVA FILHO, E. A.; ROMAO, W. Despolimerização química de PET grau Garrafa pós-consumo na presença de um catalisador catiônico, o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB). **Polímeros**, vol. 23, n.3, pp. 425-431, 2013.
- (3) HAN, W.; RYBICKI, E.F. & SHADLEY, J. R. J. **Therm. Spray Technol.** 2(2), p.145, 1993.
- (4) ROMAO, W.; SPINACE, M.; DE PAOLI, M.-A.. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, vol.19, n.2, pp. 121-132, 2009.
- (5) ANGHINETTI, Izabel Cristina. Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias. 2010. 62 f. Monografia – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- (6) DUARTE, L. T. et al. Recobrimentos de poli (tereftalato de etileno) depositados em aço por aspersão térmica a partir de pós obtidos em diferentes condições de moagem. **Polímeros**, vol.13, n.3, pp. 198-204, 2003.
- (7) TSUBUKU, Y. US Patent 6 239 234, 2001.

Agradecimentos

Os autores são gratos à FAPERGS pelo apoio financeiro a esta pesquisa e também as empresas Sulpet Plásticos, Pulverite do Brasil e Klintex pelo material cedido.