



**SUBSTITUIÇÃO DE SOLVENTES
AROMÁTICOS EM TINTAS: formulações
de solventes verdes com reduzido teor
de compostos orgânicos voláteis**

Christiane Reis Lourenço de Moraes

Guilherme Biato Oliveira

Kevin Farah Buckley

Projeto Final de Curso

Orientadora: Prof. Adelaide M. de Souza Antunes, D.Sc.

Co-orientador: Luiz Claudio Mandarino Freire, Mestre

Abril de 2009

**SUBSTITUIÇÃO DE SOLVENTES AROMÁTICOS EM
TINTAS: FORMULAÇÕES DE SOLVENTES VERDES
COM REDUZIDO TEOR DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
VOLÁTEIS**

Christiane Reis Lourenço de Moraes

Guilherme Biato Oliveira

Kevin Farah Buckley

Projeto Final de Curso submetida ao corpo docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado por:

Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Amanda Pereira Franco dos Santos, Química Ind.

Marco Antônio Garcia dos Santos, Eng. Químico

Orientado por:

Prof. Adelaide Maria dos Santos Antunes, D.Sc.

Co-orientado por:

Luiz Claudio Mandarino Freire, Mestre

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Abril de 2009

Buckley, Kevin Farah; Moraes, Christiane Reis Lourenço de; Oliveira, Guilherme Biato.

Substituição de solventes aromáticos em tintas: formulações de solventes verdes com reduzido teor de compostos orgânicos voláteis / Buckley, Kevin Farah; Moraes, Christiane Reis Lourenço de; Oliveira, Guilherme Biato. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

v,122 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador: Prof. Adelaide Maria dos Santos Antunes, D.Sc.

Co-orientador: Luiz Claudio Mandarino Freire, Mestre

1. Química verde. 2. Solventes. 3. Compostos Orgânicos Voláteis. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Adelaide Maria dos Santos Antunes. Luiz Claudio Mandarino Freire. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer primeiramente a todas as pessoas que nos acompanharam nesta jornada durante a graduação, com a alegria e o apoio de sempre.

Ao Luiz Claudio, Gerente de Desenvolvimento de Soluções Químicas na Petrobras Distribuidora – BR, que nos orientou da melhor maneira possível, sempre com idéias consistentes e apoio incondicional. Com ele conseguimos nos manter no caminho certo ao longo desta trajetória, mantendo o foco no objetivo e estando sempre motivados.

À própria Petrobras Distribuidora por nos proporcionar disponibilidade de tempo e de material valioso para nossas pesquisas, com os quais pudemos agregar muito valor ao nosso trabalho.

À professora Adelaide, por sua objetividade e clareza ao nos elucidar quanto aos rumos que deveríamos seguir. Suas sugestões e os materiais disponibilizados foram cruciais no desenvolvimento deste trabalho, com uma simplicidade que nos tranqüilizou todas as vezes.

Aos nossos amigos e familiares por terem tido paciência e compreensão por nossa ausência durante os momentos em que estávamos imersos em nosso trabalho, sempre fazendo horas extras na biblioteca ou mesmo em casa. E por estarem sempre presentes desde o início, contribuindo para a formação de quem somos agora.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química.

**SUBSTITUIÇÃO DE SOLVENTES AROMÁTICOS EM TINTAS:
FORMULAÇÃO DE SOLVENTES VERDES COM REDUZIDO TEOR DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS**

Christiane Reis Lourenço de Moraes (chrislrjr@globo.com)

Guilherme Biato Oliveira (guibiato@yahoo.com.br)

Kevin Farah Buckley (kevinbuckleys@gmail.com)

Abril, 2009

Orientador Responsável: Prof. Adelaide Maria de Souza Antunes, D.Sc.

Outros Orientadores: Luiz Claudio Mandarino Freire, Mestre

Em função dos impactos negativos gerados pelos solventes no meio ambiente, a indústria de tintas e vernizes, segmento que mais consome este insumo, vem sofrendo pressões para reduzir as emissões de poluentes causadas pelo uso de solventes. Neste sentido, a indústria vem buscando alternativas para minimizar estes impactos, mantendo bom desempenho e custo compatível. Dentre os diversos tipos de solventes utilizados na indústria de tintas e vernizes, os hidrocarbonetos aromáticos possuem um papel de destaque, pois apresentam ótimo desempenho e baixos custos. Porém, estes solventes estão entre os mais agressivos à saúde e ao meio ambiente, já que, por serem classificados como compostos orgânicos voláteis, eles têm alto potencial de formação de *smog* fotoquímico, um dos principais tipos de poluição nos grandes centros urbanos. Por causa desses problemas ambientais e de saúde, a tendência é que os solventes aromáticos sejam gradualmente substituídos por compostos menos nocivos ou por novas tecnologias de redução ou eliminação de solventes. A proposta deste trabalho é aplicar um método teórico para prever a solubilidade de resinas em solventes menos agressivos do que os aromáticos. Este método foi baseado em parâmetros de solubilidade, taxas de evaporação e reatividade com ozônio na atmosfera, permitindo a criação de formulações substitutas mais limpas, com menor reatividade fotoquímica, custo compatível e, teoricamente, mesmo desempenho nas aplicações em tintas e vernizes.

SUMÁRIO

	p.
1 INTRODUÇÃO	8
2 SOLVENTES	11
2.1 Definição	11
2.2 Classificação	12
2.3 Tipos de Solventes e suas Principais Rotas Tecnológicas	12
2.3.1 Hidrocarbonetos	13
2.3.1.1 Alifáticos	13
2.3.1.3 Aromáticos	15
2.3.2 Solventes Oxigenados	16
2.4 Critérios de Escolha dos Solventes em Tintas	20
2.4.1 Poder de Solvência	21
2.4.1.1 Parâmetros de Solubilidade	21
2.4.1.2 Índice Kauri-Butanol	25
2.4.1.3 Ponto de Anilina	27
2.4.2 Taxa de Evaporação e Curva de Evaporação	27
2.4.3 Toxicologia	28
2.4.3.1 Limites de Tolerância	29
2.4.3.2 Índice de Risco	30
2.4.4 Segurança	31
2.4.4.1 Inflamabilidade	32
2.4.4.2 Explosividade	32
2.5 Resinas	35
3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS – VOC'S	37
3.1 Definição	37
3.2 Fontes de Emissão	38
3.3 Poluição Atmosférica	40
3.4 Reatividade	42
3.5 Legislação	44
3.5.1 Legislação da União Européia	45
3.5.2 Legislação dos EUA	46
3.5.3 Legislação do Brasil	51
4 QUÍMICA VERDE	53
4.1 Conceito	53
4.2 Pesquisas na Química Verde	56
4.3 Solventes Verdes	57
4.4 Química Verde no meio industrial	62
4.5 Brasil e a Química Verde	63
4.6 Água como solvente	64
5 MERCADO DE SOLVENTES	66
5.1 Mercado Mundial	66
5.1.1 Consumo Mundial de Solventes	67
5.1.2 Principais Produtores Mundiais	68
5.1.3 Principais Distribuidores Mundiais	70
5.2 Visão Geral do Mercado Nacional	70
5.2.1 Distribuição Nacional	74
5.2.2 Comércio Exterior	74
5.3 Tendências do Mercado de Solventes	75

5.4 Tintas e vernizes	77
5.4.1 Consumo do setor	77
5.5 Novas Tecnologias em Solventes	79
5.5.1 Inovações Tecnológicas	80
5.5.2 Tecnologia de cura de resinas por Ultra Violeta (UV) ou por feixe de elétrons (EB)	81
5.5.2.1 Considerações sobre a Tecnologia UV	83
5.5.3 Tecnologia de Altos Sólidos	84
5.5.4 Revestimentos à base de água	86
6 SUBSTITUIÇÕES DE SOLVENTES	88
6.1 Propriedades Relevantes	88
6.2 Metodologia de Formulação	90
6.2.1 Levantamento de dados	90
6.2.2 Pré-seleção dos solventes	90
6.2.3 Formulação de sistemas solventes	91
6.2.4 Análise de custos	92
6.3 Resultados	93
6.3.1 Formulação 1	93
6.3.2 Formulação 2	95
6.3.3 Formulação 3	97
7 CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1 INTRODUÇÃO

Os produtores, formuladores e distribuidores de tintas têm sido solicitados a investir em desenvolvimento de produtos menos tóxicos, a partir de pressões da legislação mundial, com preços competitivos e em soluções feitas sob medida, que facilitem o trabalho dos clientes e reduzam custos. Isso faz com que o segmento de tintas seja obrigado a ser cada vez mais especializado em soluções e serviços ambientáveis, além de também trabalhar com margens mais apertadas.

A participação do segmento de solventes na emissão de VOC's (*Volatile Organic Compounds*, em português Compostos Orgânicos Voláteis) é bastante significativa, o que obriga as indústrias relacionadas a tomarem providências para reduzir as emissões de VOC's na atmosfera e, conseqüentemente, a poluição da mesma.

No caso da indústria de tintas e vernizes, a maior parte das emissões de VOC's acontece após a aplicação do produto, na secagem, liberando por evaporação os solventes presentes na formulação. Este processo é fundamental no desempenho do produto, o que leva os produtores a buscarem alternativas mais limpas do ponto de vista ambiental, mas que mantenham as características desejadas das formulações, assim como custos compatíveis.

O presente trabalho de projeto final de curso é realizado pelos graduandos Christiane Reis, Kevin Buckley e Guilherme Biato e tem como objetivo principal estudar detalhadamente o mercado de solventes no Brasil e no mundo, a fim de propor alternativas mais limpas aos solventes aromáticos, como o tolueno, o xileno e o AB9, em formulações de tintas, tendo em vista as tendências ambientais e exigências do mercado consumidor atual.

As tintas são sistemas compostos por três partes principais: resina, solvente e pigmentos. O principal papel das tintas é proteger a superfície onde ela está sendo aplicada contra as intempéries do ambiente, além de conferir beleza, cor, etc. As características principais de uma tinta, como resistência, aparência, custo, são definidas pelo tipo de resina usado, portanto, os solventes são definidos em função da resina.

Por isso, será apresentada uma breve caracterização dos tipos de resinas usadas no setor de tintas e vernizes. Entretanto, é necessário, primeiramente,

conhecer os tipos de solventes empregados no mercado de tintas, suas propriedades importantes e suas rotas tecnológicas. A partir desse entendimento, será feito o estudo detalhado dos parâmetros de escolha dos solventes para a utilização na metodologia de proposta das novas formulações.

O estudo sobre os VOC's também possui grande relevância na proposição de formulações que reduzam o teor destes, entendendo os mecanismos que fazem dos VOC's poluidores da atmosfera, assim como as legislações vigentes e seus limites de emissões permitidos. Aliado a isso, será detalhado o conceito da Química Verde, mais especificamente o conceito de solventes verdes, auxiliando com técnicas de prevenção empregadas que se propõem a reduzir ou eliminar solventes e reagentes nocivos e tóxicos à saúde humana e / ou ao meio ambiente através do uso de solventes que são mais benéficos dentro da proposta do projeto.

Com o intuito de entender o mercado de solventes e a absorção no mercado de tintas e vernizes torna-se necessário: determinar o tamanho do mercado consumidor de solventes por segmentos de indústria pesquisadas e identificar tendências em relação à demanda no Brasil; estimar preços atualmente praticados nas diversas etapas de comercialização dos solventes e suas tendências no Brasil e no mundo; determinar o volume/especificação dos solventes importados pelo Brasil; determinar as necessidades e expectativas dos segmentos industriais e distribuidores pesquisados, em relação à especificação técnica, ao desempenho dos solventes e à satisfação destes segmentos em relação aos principais fornecedores; além de identificar o potencial de substituição dos produtos comercializados atualmente no mercado brasileiro.

Ao fim, será proposta uma metodologia de elaboração de novas formulações de sistemas solventes em detrimento das formulações compostas por solventes aromáticos, mais agressivos ao meio ambiente, levando em consideração alguns parâmetros, que serão delimitados nos cálculos, como poder de solvência, que serão julgados mais importantes para este projeto, baseado em toda revisão bibliográfica. Os resultados serão apresentados e discutidos, avaliando as reduções de emissões de VOC's, taxa de evaporação e custos envolvidos na substituição, de forma a justificar a proposição deste

projeto: a substituição de solventes aromáticos em formulações de tintas de forma a minimizar os impactos ambientais por eles gerados.

2 SOLVENTES

2.1 Definição

Um solvente é um líquido que tem a habilidade de dissolver outros materiais sem provocar uma mudança química nos mesmos. Os solventes tornam possível processar, aplicar ou separar materiais, operando segundo o princípio “semelhante dissolve semelhante”. Portanto, para que um solvente funcione bem ele necessita possuir características químicas semelhantes às da substância que deve dissolver (CENPES, 2006, p.1).

A substância dissolvida, usualmente em menor quantidade, é chamada de soluto. O resultado da interação entre o soluto e o solvente é denominado solubilização e a mistura uniforme obtida é conhecida como solução.

Os constituintes da solução não podem ser separados por processos como filtração comum ou decantação. Sua separação, no entanto, é possível por processos como destilação, cristalização, evaporação, filtração com membranas e outros.

Além da função principal de dissolver outras substâncias, os solventes podem, adicionalmente, suspender materiais sem alterá-los.

Para atender a essas funções, os solventes devem apresentar alguns requisitos ou características gerais (GARBELOTTO, 2007, p.20), quais sejam:

- Incolores;
- Voláteis, sem formação de resíduos;
- Boa resistência química;
- Quimicamente inertes;
- Propriedades físicas constantes;
- Inodoros ou de odor fraco ou agradável;
- Baixo teor de água (anidro, em sistemas não aquosos);
- Baixa toxicidade;
- Biodegradabilidade.

Ao se discutir as propriedades de uma solução, o interesse principal usualmente é com as propriedades do soluto e, a partir disso, a escolha do solvente é baseada na propriedade do soluto que se deseja desenvolver.

2.2 Classificação

Quanto à constituição química, existem três grandes grupos de solventes: aquosos, não-aquosos e orgânicos. Embora as classificações não-aquoso e orgânico sejam ambas não-aquosas, o termo solvente orgânico é geralmente aplicado para um grande grupo de compostos contendo carbono, os quais encontram uso industrial e como meio para síntese química (GARBELOTTO, 2007, p. 21).

Os solventes orgânicos são geralmente classificados pelo grupo funcional que estão presentes na molécula, por exemplo, alcoóis, cetonas, ésteres, éteres, éter glicóis, aminas, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos, naftênicos, halogenados ou nitrados e terpenos; esses grupos dão uma indicação dos tipos de interações físico-químicas que podem ocorrer entre o soluto e o solvente.

Os solventes não aquosos englobam substâncias inorgânicas e alguns compostos contendo carbono de baixo peso molecular, tais como ácido acético, metanol e dimetilsulfóxido. Os solventes não aquosos podem ser sólidos, líquidos, ou gasosos a condições ambientes (GARBELOTTO, 2007, p. 21). Têm composições químicas diversas e podem ter características de serem muito inflamáveis e produzirem importantes efeitos tóxicos. São indispensáveis para a cadeia produtiva de diversos segmentos industriais e são empregados, por exemplo, na fabricação de plásticos e resinas, vernizes, tintas, defensivos agrícolas, adesivos, cosméticos e detergentes, explosivos, óleos vegetais, entre outros produtos.

2.3 Tipos de Solventes e suas Principais Rotas Tecnológicas

A natureza química dos solventes é muito variada e para facilitar sua aplicação eles são classificados em vários grupos de acordo com suas propriedades químicas.

No presente trabalho, o enfoque principal para fins de análise será dado aos solventes industriais hidrocarbônicos e oxigenados, a seguir detalhados.

2.3.1 Hidrocarbonetos

São amplamente utilizados no campo das tintas devido ao seu custo relativamente baixo e indicação para a maioria das resinas. Os hidrocarbonetos se subdividem em alifáticos e aromáticos. Entre os alifáticos, pode-se dividi-los em saturados e insaturados, estes últimos não são empregados como solventes devido à sua reatividade.

A maior parte dos solventes hidrocarbônicos utilizados no Brasil é derivada do refino do petróleo (processo físico) ou do processamento da nafta (processo químico). Nas refinarias, o petróleo é submetido a diversos processos, pelos quais se obtém grande diversidade de derivados.

A primeira etapa do processo de refino é a destilação atmosférica, na qual o petróleo cru é beneficiado. As frações mais pesadas de petróleo, que não foram separadas na primeira destilação, vão para uma unidade de destilação a vácuo. Em uma terceira etapa, existe o craqueamento catalítico, processo mais severo que provoca a quebra das moléculas mais pesadas, que não se separaram nos demais processos, transformando-as em moléculas mais leves (GARBELOTTO, 2007). Há dois processos principais de obtenção de solventes do petróleo:

- Destilação Direta:

Por destilação direta do petróleo ou por refracionamento de naftas leves e médias especialmente selecionadas e refinadas, são obtidos os solventes alifáticos.

- Reforma Catalítica:

A reforma catalítica é a principal fonte de aromáticos como benzeno, tolueno, xilenos e produtos mais pesados, ricos em alquil-benzenos, que encontram aplicações especiais na indústria.

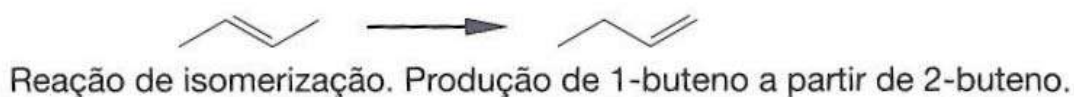
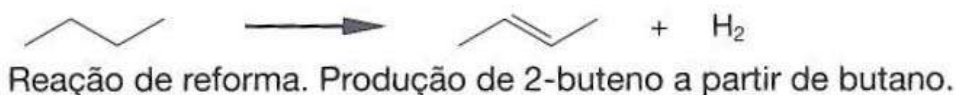
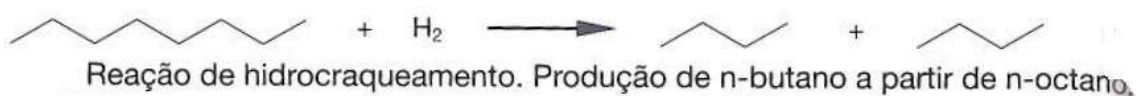
2.3.1.1 Alifáticos

Hidrocarbonetos alifáticos são aqueles que não possuem anel aromático em sua cadeia. Os hidrocarbonetos alifáticos são praticamente imiscíveis em água devido às suas características apolares. A reatividade dos

hidrocarbonetos é função, basicamente, da presença ou não de insaturação na molécula.

A principal fonte de hidrocarbonetos é o petróleo. Os alcanos, entre eles o n-hexano, são obtidos diretamente por destilação do óleo bruto enquanto alcenos e alcinos são obtidos na sua maioria a partir de alcanos através de reações de craqueamento, reforma e isomerização. Hidrocarbonetos superiores (de cadeia longa) são transformados em de menor massa molar através de reações de craqueamento. Hidrocarbonetos insaturados são produzidos a partir de alcanos em reações de reforma catalítica e o subproduto dessa reação é hidrogênio. Reações de isomerização não alteram a massa molar da molécula ou sua fórmula molecular, apenas a estrutura é alterada como, por exemplo, pela modificação de uma insaturação, (GARBELOTTO, 2007, p.45).

Figura 1: Reação de hidrocraqueamento, Reação de Reforma, Reação de isomerização.



Fonte: GARBELOTTO, 2007.

Os hidrocarbonetos alifáticos podem ainda serem divididos em parafínicos e naftênicos. Os parafínicos possuem apenas cadeias abertas de carbono, podendo ser ramificados ou lineares. O poder de solvência dos parafínicos é muito baixo, pois sua polaridade é praticamente nula, o que reduz o espectro de substâncias que eles podem dissolver.

Os hidrocarbonetos naftênicos, também chamados de cicloparafinas ou ciclanos, são hidrocarbonetos cíclicos que possuem pelo menos uma cadeia

carbônica fechada. As propriedades físicas dos hidrocarbonetos cíclicos assemelham-se às dos hidrocarbonetos alifáticos correspondentes de cadeia aberta, embora os pontos de fusão e ebulição e as densidades desses compostos sejam ligeiramente mais altos. O poder de solvência destes compostos é um pouco maior do que o dos parafínicos.

Por serem compostos apolares, dissolvem apenas substâncias apolares ou fracamente polares (PETROBRAS, 2008). Solventes alifáticos costumam ser uma mistura de parafínicos e naftênicos com proporção maior dos primeiros devido à disponibilidade, mas quanto maior o teor de naftênicos melhor é o poder de solvência da mistura.

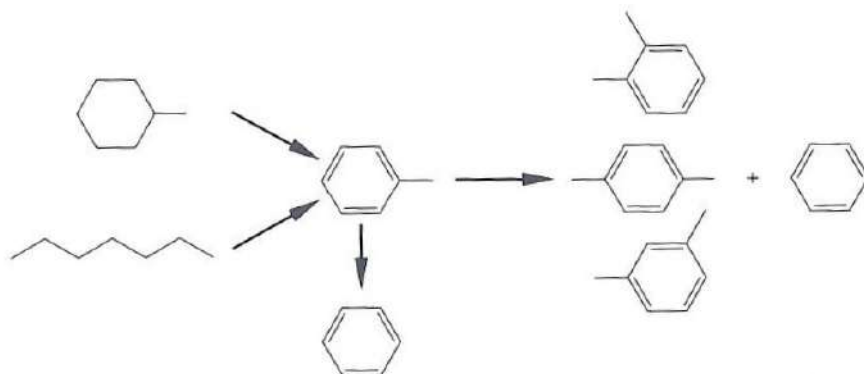
2.3.1.3 Aromáticos

Hidrocarbonetos aromáticos apresentam em sua estrutura um ou mais anéis insaturados de seis carbonos (anel benzênico), onde as ligações duplas se deslocam por ressonância. Se diferenciam em relação aos alifáticos pelo forte poder de solvência e pelo odor.

Em termos de reatividade, os hidrocarbonetos aromáticos situam-se entre os alcanos e os alcenos.

A grande fonte de hidrocarbonetos aromáticos, tal como ocorre com os alifáticos, também é o petróleo. A rota sintética mais comum passa pela reforma catalítica, por exemplo, do n-heptano ou do metilciclohexano gerando tolueno e hidrogênio como subprodutos. A partir do tolueno é possível produzir benzeno através da reação de hidrodealquilação que consome hidrogênio e gera metano como subproduto. Também é possível obter uma mistura de benzeno e xilenos (mistura de isômeros) através da desproporcionamento do tolueno. O benzeno ainda pode ser produzido diretamente via reforma catalítica, por exemplo, a partir do n-hexano ou do ciclo hexano. Estas reações são típicas da indústria petroquímica e ocorrem em geral a temperaturas acima de 500°C, na presença de catalisadores específicos (GARBELOTTO, 2007, p.48).

Figura 2: Rota de produção do tolueno a partir de metilciclohexano ou heptano seguida de geração de benzeno e xilenos a partir do tolueno.



Rota de produção de tolueno a partir de metilciclohexano ou heptano, seguida de geração de benzeno e xilenos a partir do tolueno.

Fonte: GARBELLOTO, 2007.

2.3.2 Solventes Oxigenados

São denominados solventes oxigenados aqueles que possuem átomos de oxigênio na molécula. Estes átomos contribuem para o aumento da polaridade do composto. Esta é a maior diferença entre solventes à base de hidrocarbonetos e oxigenados. Devido à polaridade, muitos deles são hidrossolúveis. Os mais importantes são os alcoóis, ésteres, cetonas e os glicóis (GARBELOTTO, 2007, p.49).

- Alcoóis:

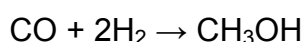
Diferem dos hidrocarbonetos alifáticos pela substituição de um hidrogênio por uma hidroxila. Uma característica genérica dos alcoóis consiste em sua hidrossolubilidade. Os alcoóis com pequeno número de carbonos são infinitamente solúveis em água, enquanto membros com número de carbonos acima de quatro são parcialmente solúveis e até insolúveis em água. Esta diferença se relaciona diretamente com a polaridade da molécula, ou seja, quanto menor o tamanho da molécula, maior a polaridade. Os principais alcoóis utilizados como solventes são: metanol, etanol e isopropanol. Em escala menor, também são utilizados n-butanol, iso-butanol, ciclo-butanol e hexilenoglicol, entre outros.

O metanol é produzido a partir do gás de síntese. O metano sofre reforma a vapor gerando monóxido de carbono e hidrogênio e estes dois compostos reagem entre si em condições adequadas formando metanol.

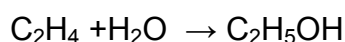
O processo de hidratação de olefinas é utilizado na síntese de alcoóis com isopropanol (hidratação do propeno) e 2-butanol (hidratação do 2- buteno). Já o 1-butanol é obtido a partir da hidroformilação (carbonilação) do propeno seguida de hidrogenação.

O etanol, é produzido majoritariamente a partir de processos fermentativos de fontes renováveis, notadamente sacarose de cana-de-açúcar. O processo de obtenção do etanol via hidratação do eteno perdeu espaço para os processos a partir de biomassa, que é atualmente a principal rota de produção.

Síntese do metanol a partir de CO e H₂:



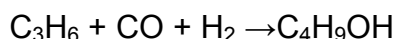
Síntese do etanol a partir da hidratação do eteno:



Síntese do isopropanol a partir da hidratação do propeno:



Síntese do n-butanol a partir do propeno:

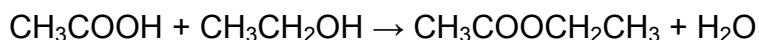


- Ésteres:

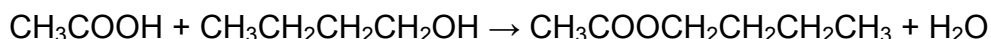
Os ésteres são largamente empregados como solvente. Nenhum éster simples é completamente miscível em água à temperatura ambiente. Todos os ésteres são líquidos ou sólidos. A imiscibilidade dos ésteres com a água fica cada vez mais acentuada, à medida que cresce a cadeia carbônica associada. São bastante resistentes à presença de agentes redutores e oxidantes, mas são relativamente sensíveis à presença de água (GARBELOTTO, 2007, p. 54). Os mais importantes para aplicações em tintas e seus derivados são os acetatos, visto que se tratam de excelentes solubilizadores de resinas sintéticas (acrílicas, poliuretânicas, etc.). Os acetatos se caracterizam por um odor agradável, tendo como exemplos: acetato de metila, acetato de etila e acetato de butila.

Os ésteres são formados a partir da reação de um álcool com um ácido, gerando água como subproduto. Os acetatos, portanto, são produzidos a partir do ácido acético combinado com diversos alcoóis de cadeia curta a média.

Síntese do acetato de etila a partir de ácido acético e etanol:



Síntese do acetato de butila a partir de ácido acético e n-butanol:



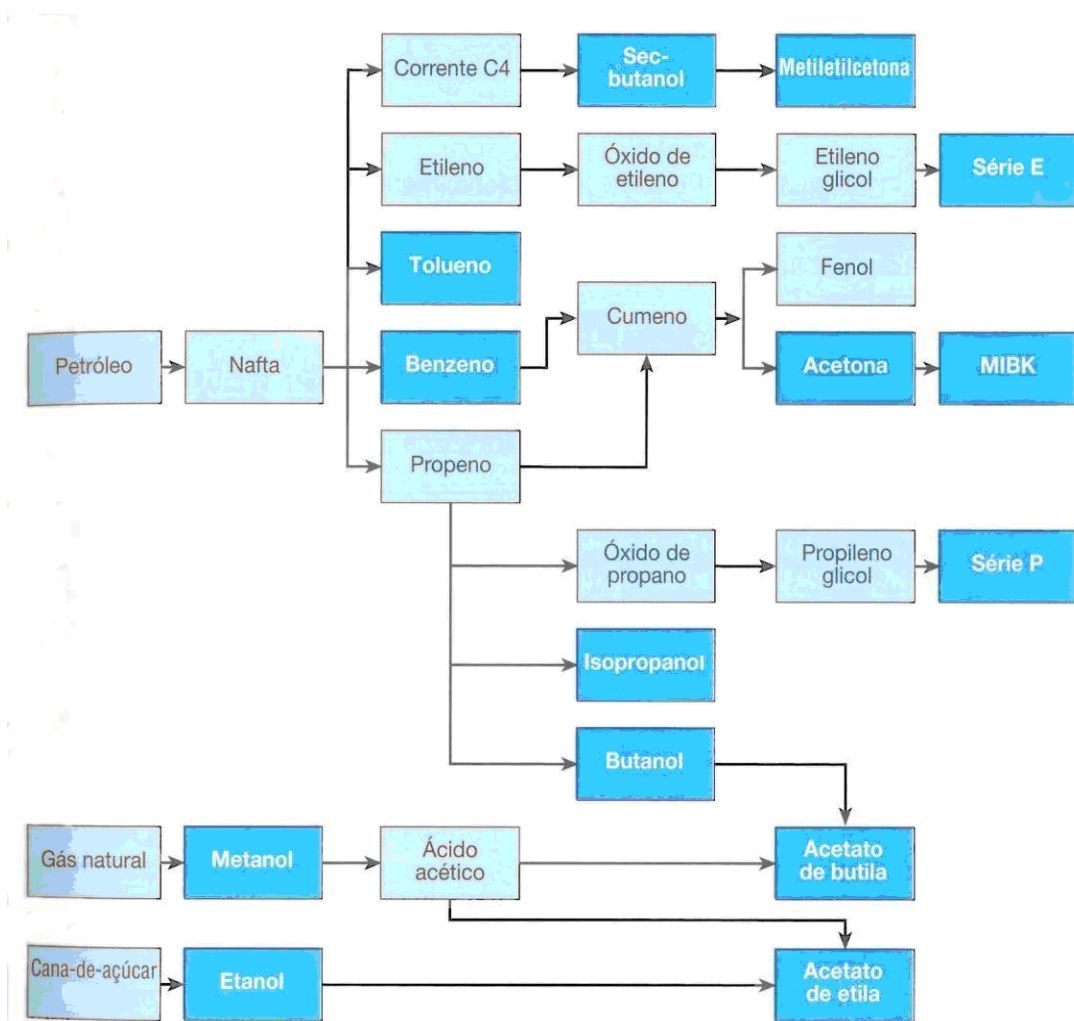
- Cetonas:

As cetonas são compostos relativamente sensíveis a agentes redutores, mas são bastante resistentes a agentes oxidantes inclusive permanganato de potássio. Cetonas praticamente não reagem com água. São solventes para uma variedade maior de resinas do que os ésteres e se distinguem em relação a estes pelo maior poder de solvência. As cetonas são usadas em resinas insolúveis em hidrocarbonetos e alcoóis. São geralmente utilizadas como solventes ativos para resinas vinílicas e epóxi. Com nitrocelulose obtêm-se viscosidades mais baixas comparativamente aos ésteres. São exemplos: propanona (acetona), butanona (metil-etil-cetona) também conhecida como MEK e 4-metil-2-pentanona (metil-isobutil-cetona) também conhecida como MIBK (GARBELLOTO, 2007, p.54).

As cetonas costumam serem produzidas a partir de olefinas curtas a partir de olefinas curtas, como propeno e buteno. A acetona é produzida como subproduto da produção de fenol a partir de propeno e benzeno. Já a MEK é produzida a partir da hidratação do 2-buteno e posterior hidrogenação do 2-butanol formado. A MIBK é produzida a partir da acetona, passando pela diacetona álcool e depois pela hidrogenação do óxido de mesitila (GARBELLOTO, 2007, p.55).

O fluxograma simplificado a seguir apresenta a rota de produção de diversos solventes oxigenados, como, por exemplo, a acetona, o acetato de etila e o butanol.

Figura 3: Fluxograma simplificado para a obtenção dos principais solventes.



1. Serie P e Série E: éteres glicólicos
2. MIBK = Metil isobutil cetona
3. O metanol é formado a partir do gás de síntese produzido através da reforma do gás natural.
4. Existe outra rota para produção de acetatos a partir de etanol. É possível produzir o ácido acético a partir do etanol, fazendo uma oxidação parcial (acetaldeído) e posteriormente uma oxidação (ácido acético).

Fonte: GARBELLOTO, 2007.

A tabela a seguir apresenta diversos tipos de solventes comerciais, separados por classes.

Tabela 1: Tipos de Solventes

TIPOS DE SOLVENTES	EXEMPLOS
Solventes Alifáticos Leves	Pentano, Hexano, Heptano, Solvente para Borracha, Isoparafina 90/110, etc.
Solventes Alifáticos Médios	Aguarrás, Querosene, Solvente médio, Isoparafina 13/15, Isoparafina 17/21, etc.
Solventes Aromáticos	Tolueno, Xileno, AB9, AB10 e AB11, etc.
Solventes Hidrocarbônicos Hidrogenados	Solbrax Eco 145/210, Solbrax Eco 175/235, Solbrax Eco 195/240, etc. ¹
Solventes Oxigenados	Cetonas, álcoois, étereis, glicóis, acetatos, etc.
Outros Solventes	Solventes Nitrados, Clorados, Sulfonados, Clorofluorados etc.

1. Os solventes da linha Solbrax ECO são compostos por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com baixo teor de aromáticos (<1%).

Fonte: PETROBRAS, 2008

2.4 Critérios de Escolha dos Solventes em Tintas

As resinas têm o papel mais importante no desempenho do sistema, porém a má seleção dos solventes pode comprometê-lo significativamente. As principais propriedades de desempenho das tintas que estão relacionadas com os solventes utilizados são nivelamento, escorrimento, grau de reticulação e resistência do filme (GARBELLOTO, 2007, p.150).

Antigamente a seleção de solventes era feita através de métodos de tentativa e erro, baseando-se no princípio do semelhante que dissolve semelhante (CENPES, 2006).

Atualmente, os principais critérios de seleção dos solventes são poder de solvência, viscosidade, velocidade de evaporação, toxicidade, segurança e impacto ambiental. Porém, devido à dificuldade de se analisar todas essas variáveis para um sistema tão complexo como uma tinta, não será possível, neste trabalho, estudar a influência dos solventes na viscosidade do produto final. Apesar disso, é possível fazer uma análise dos sistemas solventes sem

considerar o parâmetro de viscosidade e obter resultados satisfatórios. Os critérios de segurança e toxicidade não participam diretamente da seleção de solventes, mas são importantes para a comparação posterior entre um sistema solvente original e seu substituto. Os critérios utilizados neste trabalho, portanto, foram: poder de solvência, taxa de evaporação e impacto ambiental.

2.4.1 Poder de Solvência

O poder de solvência de um solvente é, basicamente, a capacidade do mesmo de dissolver completamente um soluto. Existem vários métodos de determinação do poder de solvência de um solvente, que dependem da natureza das substâncias envolvidas e do critério escolhido para a avaliação.

No entanto, há um método racional que se destaca por ser de aplicação mais geral e por ter uma boa precisão nos resultados. Esse método, desenvolvido por Charles M. Hansen em 1966, utiliza os parâmetros de solubilidade baseados em propriedades termodinâmicas das substâncias para prever as interações entre elas (BURKE, 1984).

Outros métodos, como o índice Kauri-Butanol e o Ponto de Anilina também são importantes, principalmente para hidrocarbonetos, mas, devido às limitações destes métodos, eles serão somente apresentados neste trabalho, e não usados como critério de seleção de solventes.

2.4.1.1 Parâmetros de Solubilidade

Um método racional que permite prever a solubilidade de um determinado soluto em um solvente foi inicialmente desenvolvido por Hildebrand e depois aperfeiçoado por Hansen. Este método é baseado nos parâmetros de solubilidade dos solventes (CENPES, 2006).

O parâmetro de solubilidade é um valor numérico que indica o comportamento de solubilidade ou o poder de solvência de um determinado solvente. É um conceito derivado da densidade de energia coesiva do solvente, que, por sua vez, é derivada do calor de vaporização (CENPES, 2006, p.5).

Portanto, a partir do valor do calor de vaporização de uma substância, chega-se ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand da mesma (δ), que é

expresso em cal/cm³ (ou MPa^{1/2} na unidade SI). A conta é simplificada para gases perfeitos e vale para uma determinada temperatura:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right)^{1/2}$$

Onde:

δ = Parâmetro de Hildebrand

ΔH = Calor de Vaporização

R = Constante Universal dos Gases

T = Temperatura Absoluta

V_m = Volume Molar

Desta maneira, substâncias que apresentam valores semelhantes do parâmetro de Hildebrand são mais propensas a se dissolverem, enquanto que quanto mais distantes forem os valores entre duas substâncias menos afinidade elas terão.

Este parâmetro sozinho, porém, não é suficiente para obterem-se previsões confiáveis de solubilidade a partir dos dados teóricos, já que outros fatores que também interferem nas interações intermoleculares não são levados em conta.

Por isso, foi desenvolvido por Hansen (1967) outro modelo para contornar estes problemas. O novo modelo, nomeado a partir de seu criador, possui três componentes baseados nas principais interações intermoleculares: as forças de dispersão, a polaridade e as pontes de hidrogênio. Esses parâmetros são aditivos e se relacionam diretamente com o parâmetro de Hildebrand da seguinte forma (BURKE, 1984):

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Onde:

δ_t^2 = parâmetro de Hildebrand total

δ_d^2 = forças de dispersão de London

δ_p^2 = forças de polaridade

δ_h^2 = pontes de hidrogênio

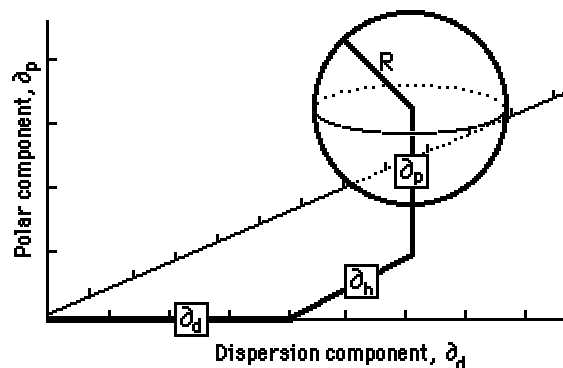
Hansen (1967) demonstrou que tanto os líquidos quanto as substâncias macromoleculares, como polímeros, resinas, elastômeros, etc., podem caracterizar-se pelos três parâmetros componentes, podendo-se localizar o ponto representativo da substância no espaço.

Os valores dos parâmetros componentes podem ser obtidos através de cálculos termodinâmicos ou empiricamente e estão disponíveis em tabelas de manuais de engenharia (CENPES, 2006, p. 15) para uma grande variedade de solventes e resinas. A lista com os parâmetros das substâncias de interesse para este trabalho está no Anexo A.

Os ensaios de solubilização de uma dada resina em cada um desses solventes permitem classificá-la em três categorias, solúvel, insolúvel ou parcialmente solúvel.

Colocando em um diagrama tridimensional – cujos eixos correspondem aos parâmetros componentes (d, p e h) – os pontos correspondentes aos solventes testados para a resina, verifica-se que há uma região definida do espaço em que se encontram os solventes que solubilizam esta resina. Os solventes cujas coordenadas não se encontram dentro desta região não solubilizam, ou solubilizam pouco, a resina em questão. A figura a seguir ilustra esta região, denominada de esfera de solubilidade da resina (BURKE, 1984):

Figura 4: Diagrama tridimensional



Fonte: BURKE, 1984

Conseqüentemente, um soluto se define pelo centro de seu volume de solubilidade e por seu raio de interação R. As coordenadas do centro da esfera representam os parâmetros componentes (δ_d , δ_p , δ_h) do soluto em questão.

Para se fazer a determinação da solubilidade de um polímero em um solvente (ou mistura de solventes), sem a construção do modelo, deve-se verificar, através de cálculos, se a distância do solvente em relação ao centro da esfera de solubilidade do polímero é menor do que o raio de interação do polímero (BURKE, 1984). A equação utilizada é a seguinte:

$$D_{(S-P)} = \left[4(\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2 \right]^{1/2}$$

Onde:

$D_{(S-P)}$ = distância do solvente ao centro da esfera de solubilidade

δ_{xS} = componente do parâmetro de Hansen para o solvente

δ_{xP} = componente do parâmetro de Hansen para o polímero

Se a distância $D_{(S-P)}$ for menor do que o raio de interação do polímero pode-se esperar que o solvente dissolva o polímero.

Portanto, tendo em mãos os parâmetros da resina que se deseja solubilizar e os parâmetros de diversos solventes, pode-se determinar, através desta equação, quais solventes, ou mistura de solventes, poderiam ser usados.

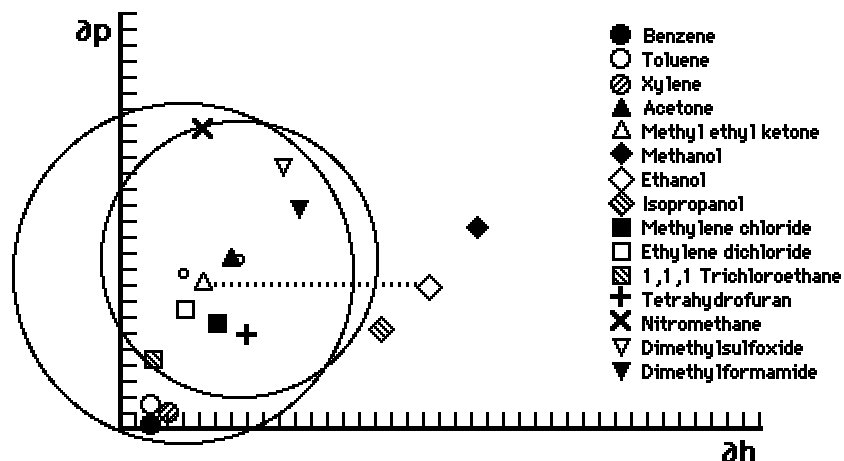
Para o caso de misturas de solventes, basta fazer uma média ponderada, em função das frações volumétricas, de cada componente do parâmetro de Hansen para cada substância da mistura (CENPES, 2006).

Uma forma simplificada de verificar quais solventes solubilizariam uma determinada resina permite que se avaliem vários solventes de uma só vez. Esta forma é menos precisa, mas com ela o espectro de possíveis solventes se reduz antes que se faça uma avaliação mais criteriosa.

O volume em três dimensões de Hansen pode ser similarmente ilustrado em duas dimensões, projetando-se a seção transversal que passa através do centro da esfera de solubilidade sobre um gráfico que usa somente dois dos três parâmetros, mais comumente **p** e **h** (BURKE, 1984).

A figura a seguir ilustra esta abordagem, indicando os volumes de solubilidade para dois polímeros: poli(metacrilato de metila) (MMA) e poli(metacrilato de etila) (EMA).

Figura 5: Gráfico de Hansen de Áreas de Solubilidade para o Poli(metacrilato de metila) (círculo menor) e o Poli(metacrilato de etila) (círculo maior)



Fonte: BURKE, 1984

Neste gráfico, as posições dos solventes são fixas, desta maneira pode-se avaliar a solubilidade de uma resina em um solvente verificando se o solvente está dentro do círculo de solubilidade da resina. Quanto mais perto do centro do círculo estiver o solvente, maiores serão as chances de ele solubilizar a resina (BURKE, 1984).

Neste exemplo, a linha pontilhada indica todas as possíveis misturas de metil etil cetona com etanol. Quanto maior a proporção de etanol na mistura, mais ela se afasta do centro da área de solubilidade da resina. Notar que o MMA tolerará uma maior proporção de etanol do que o EMA. Com isso, é possível prever o comportamento de uma mistura de solventes para solubilizar uma resina.

2.4.1.2 Índice Kauri-Butanol

Um teste particularmente comum para classificação da força de um solvente, baseado no ponto de turvamento, é o de Kauri-Butanol (KB), que representa a quantidade máxima de solvente que pode ser adicionada a uma

solução da resina Kauri em álcool n-butílico, sem causar turvamento (CENPES, 2006, p. 30).

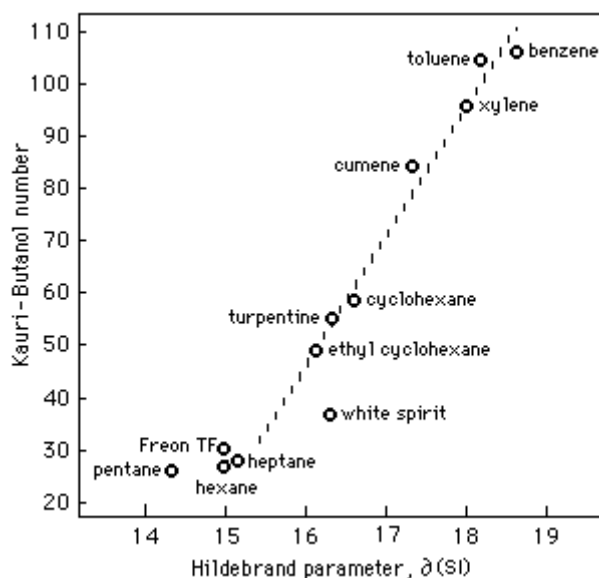
Já que a resina Kauri é facilmente solúvel em álcool n-butílico, mas não em solventes hidrocarbônicos, a solução da resina em butanol irá tolerar a adição de apenas uma determinada quantidade do solvente. Assim, os solventes serão classificados como fortes, se puderem, como o tolueno, ser adicionados em grandes quantidades (valor de KB alto = 105), e fracos, caso contrário, como o hexano (valor de KB baixo = 30).

A figura 6 ilustra uma relação quase que direta entre os valores de KB e os parâmetros de Hildebrand. Esta correlação é linear para solventes com KB maiores do que 35 e pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\delta \text{ [MPa}^{1/2}] = 0,04 \text{ KB} + 14,2$$

Para hidrocarbonetos alifáticos com valores de KB menores do que 35, embora ainda linear, envolve cálculos que incluem correlações com o tamanho molecular.

Figura 6: Correlação entre o Valor de Kauri-Butanol e o Parâmetro de Hildebrand



Fonte: CENPES, 2006.

2.4.1.3 Ponto de Anilina

Outro parâmetro empírico de grande utilidade prática é o ponto de anilina. Este método para determinação do poder de solvência se aplica exclusivamente a hidrocarbonetos. Baseia-se em técnica mais precisa do que a empregada na determinação do valor de Kauri-butanol. Consiste em misturar volumes iguais de solvente e de anilina, e aquecê-los até a obtenção de aspecto transparente. Em seguida, resfria-se a mistura de forma controlada até obter-se turvação. A temperatura em que isto ocorre é denominada ponto de anilina.

O método ASTM D611¹ avalia a solvência em termos de temperatura mínima de miscibilidade de volumes iguais de anilina e do solvente. Um alto ponto de anilina indica a presença de hidrocarbonetos saturados em alta concentração. O n-heptano é usado como padrão, com ponto de anilina igual a $69,3^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Os solventes fortemente aromáticos possuem pontos de anilina abaixo da temperatura ambiente, tornando o método difícil de ser executado. Este problema é resolvido substituindo-se a anilina por uma mistura especificada de anilina e n-heptano. Neste caso, o resultado é reportado como ponto de anilina misto. Quanto mais fraco for o solvente, mais alto será o ponto de anilina ou o ponto de anilina misto (CENPES, 2006, p. 88).

2.4.2 Taxa de Evaporação e Curva de Evaporação

Além do poder de solvência, outra propriedade muito importante de um solvente é a taxa de evaporação. A evaporação do solvente, após a aplicação da camada superficial da mistura solvente/tinta, deve ser rápida para encurtar o tempo de secagem, minimizar depósitos de poeira, apressar o manuseio da superfície pintada, mas deve levar o tempo necessário para formar uma boa película.

Uma classificação em relação à velocidade de evaporação que serve apenas como orientação, pois não existe uma relação simples entre a

¹ ASTM D 611 – Denominação do método: Standard Test Methods for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products and Hydrocarbon Solvents.

temperatura de ebulição de um solvente e sua velocidade de evaporação, é a seguinte (CENPES, 2006, p. 33):

- Solventes leves – com temperaturas de ebulição inferiores a 100°C;
- Solventes médios – com temperaturas de ebulição entre 100 e 150°C;
- Solventes pesados – com temperaturas de ebulição acima de 150°C.

Para se obter um parâmetro mais preciso de desempenho do solvente em uma aplicação, deve-se levar em consideração sua **taxa de evaporação**. A maneira mais comum de se determinar a taxa de evaporação é pela razão entre a velocidade de evaporação de um determinado solvente e a velocidade de evaporação do acetato de n-butila. Apesar de ser um método empírico, é muito difundido, sendo simples de achar dados sobre diversos solventes. Uma lista com a taxa de evaporação, segundo o método ASTM D3539, de diversos compostos usados como solventes está indicada no anexo B.

Outro método - ainda mais preciso - de determinação das propriedades de desempenho de um solvente é a **curva de evaporação**. Este consiste em medir, em função do tempo, a quantidade evaporada de uma amostra de solvente ou de uma mistura de solventes, numa estufa ventilada mantida à temperatura constante. A curva de evaporação dá a relação entre a duração da evaporação e a quantidade de solvente restante, sendo apresentada em um gráfico: *Concentração de Solvente vs. Tempo*.

Em uma aplicação em tintas, por exemplo, a curva de evaporação vai determinar a qualidade da fixação dos pigmentos, da formação da película e a velocidade de secagem ideal (CENPES, 2006, p. 90).

2.4.3 Toxicologia

A toxidez é a capacidade de uma substância de provocar no homem ou no animal uma reação superficial, distúrbios passageiros ou danos irreversíveis, que podem levar até a morte, quando um ponto vital do organismo é atingido (CENPES, 2006, p. 37).

As vias mais comuns de penetração no organismo são:

- Ingestão:

A via oral ou digestiva pode ocasionar envenenamentos lentos e bastante graves. Ela será facilmente evitada se nos locais de trabalho houver plena informação sobre os produtos e as condições de higiene e de manipulação dos mesmos.

- Absorção:

Certos líquidos atravessam muito facilmente a pele após a dissolução da camada gordurosa protetora, como, por exemplo, a anilina ou o chumbo tetraetila, que se fixam nos lipídios cerebrais provocando insônia, confusão mental, perturbações neurológicas e as clássicas manifestações de saturnismos (sintomas de intoxicação por chumbo).

Muitos outros solventes, menos perigosos, podem provocar irritações, inflamações da pele (dermatites) ou reações alérgicas (dermatoses). Os derivados de nitratos, as aminas aromáticas e os solventes clorados estão entre os que, por este motivo, exigem precauções especiais quando da sua manipulação.

- Inalação:

A penetração por via respiratória é perigosa e necessita de maiores cuidados, pois é a mais difícil de ser evitada. Não só os gases, mas também os líquidos e sólidos, cuja tensão de vapor é suficiente ou são suscetíveis a serem dispersos sob a forma de partículas finas (aerossóis, fumaças, névoas), introduzem-se no organismo pelas vias pulmonares. Os produtos tóxicos podem acarretar lesões das vias respiratórias ou, levados pelo sangue, provocar danos aos órgãos vitais (CENPES, 2006, p. 37).

2.4.3.1 Limites de Tolerância

A fim de evitar intoxicações crônicas, em função do perigo potencial que os solventes representam para o manipulador, os higienistas fixaram limites de tolerância diária (7 / 8h por dia e até 48 horas por semana) que não devem ser ultrapassados nos locais de trabalho. Esses limites são estimados e determinam as condições às quais a quase totalidade das pessoas pode estar exposta a uma determinada substância, sem sofrer seus efeitos perniciosos.

O Limite de Tolerância (L.T.) é mais conhecido na linguagem comum da indústria como T.L.V. (*Threshold Limit Value*). O T.L.V. corresponde às concentrações médias de uma substância no ar, aplicáveis a uma exposição repetida de 8 h/dia, cinco dias/semana, durante toda a vida profissional, sem que ocorram efeitos adversos para a maioria dos trabalhadores. Os valores-limite podem ser expressos em ppm (partes por milhão) ou mg/m³.

Certos solventes têm uma ação particularmente rápida, que pode ir de irritação intolerável a uma modificação irreversível dos tecidos. É necessário, neste caso, fixar um valor chamado máximo, que não pode ser ultrapassado em hipótese alguma.

As variações de concentração dos vapores da substância no ar devem situar-se, permanentemente, abaixo dos valores máximos. Por exemplo, no caso do butanol: 50 ppm (ação irritante); da isoforona: 5 ppm e do sulfato de dimetila: 0,1 ppm (lesão dos tecidos e dos órgãos). A tabela 2 a seguir apresenta alguns exemplos (CENPES, 2006, p. 43).

Tabela 2: Limites de Tolerância por produto

Solvente	L.T. em ppm (até 48h/semana)	T.L.V. em ppm (até 40h/semana)
Acetona	780	750
Acetato de etila	310	400
Acetato de isopropila	-	250
Metiletilcetona	155	200
Metilisobutilcetona	-	50
Anilina	4	2
Benzeno	1	0,5
Sulfato de dimetila	0,08	0,1

Fonte: CENPES, 2006

2.4.3.2 Índice de Risco

O índice de risco indica o perigo provocado por uma atmosfera muito rica em determinado solvente e está ligado à concentração deste no ar, a qual é função de sua volatilidade. Desse modo, o L.T. ou o T.L.V. são

complementados, de modo útil, pela noção de índice de risco, o qual permite apreciar a rapidez com que um solvente é capaz de atingir uma concentração no ar prejudicial à saúde. A taxa de evaporação de um solvente pode ser determinada de acordo com a norma NBR 5836, tomando-se o éter etílico como padrão, ou segundo as normas ASTM D 3539 e AFNOR NFT-30302, tomando-se o acetato de n-butila como padrão. Assim, por meio de um desses padrões, é possível conhecer, com uma boa precisão, a taxa de evaporação dos solventes, dos mais leves aos mais pesados. Conhecendo-se o L.T. (em ppm) ou o T.L.V. (em ppm) e a taxa de evaporação, os índices de risco podem ser calculados pelas relações (CENPES, 2006):

Índice de Risco AFNOR

$$\frac{\text{Taxa de evaporação}^* \times 1.000}{\text{T.L.V. (em ppm)}}$$

* Padrão acetato de n-butila

Índice de Risco ABNT

$$\frac{\text{Taxa de evaporação}^{**} \times 1.000}{\text{L.T. (em ppm)}}$$

** Padrão éter etílico

Quanto mais elevado for o índice de risco, maior rigor e verá haver na fiscalização. Uma lista de substâncias e seus respectivos índices de risco está indicada no Anexo C. O exame dos índices de risco ilustra bem o menor perigo dos acetatos, cetonas e álcoois em relação ao benzeno, tetracloreto de carbono ou anilina. Este menor perigo não significa ausência de risco, sendo, necessário tomar medidas eficazes de proteção, (CENPES, 2006, p. 44).

2.4.4 Segurança

Ao lado do L.T. (ou do T.L.V.) e do índice de risco, a inflamabilidade e a explosividade complementam os fatores de segurança a serem conhecidos para se avaliar o perigo potencial de um produto, (CENPES, 2006, p. 48).

2.4.4.1 Inflamabilidade

Os perigos de incêndio nas fábricas e laboratórios podem ser reduzidos ao mínimo, desde que se conheçam as características de inflamação dos solventes e, conseqüentemente, sejam tomadas as medidas de segurança necessárias.

O ponto de fulgor (*flash point*) é a temperatura mínima na qual um líquido, aquecido progressivamente em condições normalizadas, produz pela primeira vez, à pressão atmosférica, uma quantidade de vapor suficiente para obter-se uma mistura combustível com o ar, que permite uma inflamação rápida e descontínua, sob a ação de uma chama. O ponto de fulgor depende, então, da pressão de vapor do solvente a uma dada temperatura. Conseqüentemente, um solvente inflamável é tanto mais perigoso quanto maior for a sua pressão de vapor em baixa temperatura. A medida do ponto de fulgor pode ser feita em vaso aberto (*open cup*) ou em vaso fechado (*closed cup*). A técnica em vaso fechado fornece, via de regra, resultados inferiores aos obtidos em vaso aberto, em virtude do acúmulo de vapores inflamáveis em recinto fechado. As medidas em vaso fechado são, igualmente, muito sensíveis à presença de impurezas e aos gases inflamáveis dissolvidos.

O ponto de combustão designa a temperatura a partir da qual o acendimento se faz sobre toda a superfície do líquido durante um tempo de 5 segundos. O ponto de combustão ocorre a alguns graus acima da temperatura do ponto de fulgor e só é determinado em vaso aberto.

A temperatura de auto-ignição de gases e vapores, como o próprio nome indica, é a temperatura mínima, a partir da qual os vapores de solventes se inflamam espontaneamente, isto é, sem a intervenção de chama ou fagulha. (CENPES, 2006, p. 48).

2.4.4.2 Explosividade

O perigo de explosão das misturas combustíveis é, sem dúvida, ainda maior do que o perigo de incêndio. As deflagrações são às vezes extremamente violentas e, quando ocorrem, provocam estragos muito grandes e difíceis de limitar. A melhor defesa ainda é a prevenção. Quando a

concentração dos vapores de um líquido volátil inflamável diluído num certo volume de ar aumenta, uma chama ou uma fagulha é capaz de desencadear uma combustão ou explosão. A explosão ocorre quando a combustão é muito rápida. Para que ocorra a queima / explosão é necessário que exista, além da fonte de ignição, uma mistura adequada entre o ar atmosférico (oxigênio) e o gás combustível, no caso, vapores de solvente. A quantidade de oxigênio no ar é praticamente constante, situando-se em torno de 21% em volume. Já a quantidade de gás combustível necessária para a queima / explosão, varia para cada produto e está dimensionada através de duas constantes: o Limite Inferior de Inflamabilidade (LII) e o Limite Superior de Inflamabilidade (LSI), também mencionados como Limite Inferior de Explosividade (LIE) e o Limite Superior de Explosividade (LSE).

O LII (ou LIE) é a concentração mínima de gás que, misturada ao ar atmosférico, é capaz de provocar a combustão do produto, a partir do contato com uma fonte de ignição. Concentrações de gás abaixo do LII (ou LIE) não são combustíveis, pois nesta condição tem-se excesso de oxigênio e pequena quantidade do produto para a queima. Esta condição é chamada de mistura pobre.

Já o LSI (ou LSE) é a concentração máxima de gás que, misturada ao ar atmosférico, é capaz de provocar a combustão do produto, a partir de uma fonte de ignição. Concentrações de gás acima do LSI (ou LSE) não são combustíveis, pois, nesta condição, tem-se excesso de produto e pequena quantidade de oxigênio para que a combustão ocorra, é a chamada mistura rica.

Os valores de LII (ou LIE) e LSI (ou LSE) geralmente são fornecidos em percentuais em volume, tomados a aproximadamente 20°C e 1 atm. Para qualquer gás, 1% em volume representa 10000 ppm.

Pode-se, então, concluir que os gases ou vapores combustíveis só queimam quando seu percentual em volume situar-se entre os limites inferior e superior de inflamabilidade (ou de explosividade), correspondendo à mistura ideal para a combustão (ou explosão). No ponto de fulgor, as proporções de ar e de vapores de solventes correspondem ao limite inferior de explosividade a esta temperatura. Se os limites inferior e superior de explosividade são próximos, o solvente apresenta pouco perigo de explosão. Caso contrário, é

preciso ser extremamente prudente. O sulfureto de carbono, por exemplo, um dos solventes mais perigosos, forma com o ar misturas explosivas quando sua concentração está entre 1,25% e 50%. Os hidrocarbonetos apresentam limites inferiores de inflamabilidade (ou de explosividade) mais baixos do que os solventes comuns, e, por isso, exigem precauções especiais (CENPES, 2006, p. 37).

2.5 Resinas

Resina é a parte não volátil da tinta que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Assim, por exemplo, temos as tintas acrílicas, alquídicas, epoxílicas, etc., todas levam o nome da resina básica que as compõe (FAZENDA, 2005, p.9).

As resinas são compostos orgânicos, derivados do petróleo ou de outras fontes orgânicas - como os óleos vegetais, por exemplo - que passam de seu estado líquido para o estado sólido, através de um processo químico chamado polimerização, por adição ou por condensação. São amplamente utilizadas na produção de tintas e adesivos, apresentando-se na forma de soluções ou dispersões. A resina é responsável pelo brilho e pelas propriedades físicas do filme após a secagem.

Uma segunda classificação refere-se ao tipo de comportamento após a aplicação (FAZENDA, 2005):

- Termofixas:

Resinas que sob a ação do calor sofrem um processo de reticulação interna (*crosslinking*), o que é tecnicamente chamado de processo de cura. O filme final é insolúvel em solventes. Este processo de cura é promovido através do uso de grupos funcionais reativos (sistemas mono ou poli componentes), onde os grupos de moléculas distintas formam ligações entre si e aumentam o tamanho das cadeias moleculares. Exemplo: cura do filme de uma resina acrílica hidroxilada com uma resina melamina-formaldeído a 140°C (processo utilizado na maioria das montadoras de veículos do Brasil).

- Termoplásticas:

Resinas cujo processo de formação de filme ocorre exclusivamente pela secagem física (evaporação de solventes). A reticulação das cadeias da resina pode acontecer através de processos como a oxidação pelo próprio ar, por exemplo. Se o filme final for exposto aos solventes adequados, ele poderá ser solubilizado novamente. Estas resinas precisam ter um peso molecular muito

alto, o que demanda uma quantidade excessiva de solventes a fim de obter uma viscosidade de aplicação adequada.

No Brasil, as principais classes de resinas utilizadas em tintas atualmente são (FAZENDA, 2005):

- *Acrílicas*: utilizadas principalmente na formulação de tintas látex (base água), para pintura arquitetônica, em sistemas bicomponentes para pintura automotiva e industrial e em diversas outras aplicações;
- *Vinílicas*: também são mais usadas em sistemas base água para pintura arquitetônica e industrial. Possuem excelente resistência química, mas baixa resistência ao calor;
- *Poliéster*: muito utilizadas em *primers*² e *basecoats*³ automotivos, e em diversas outras aplicações, muitas vezes formando sistemas bicomponentes;
- *Alquídicas*: resinas de baixo custo e baixa resistência química, produzidas a partir de óleos vegetais modificados. Possuem boas características de brilho e flexibilidade, mas costumam tender ao amarelamento por ação da luz;
- *Melamina-Formaldeído*: utilizadas em sistemas de cura em estufa (120-180°C), em conjunto com outras resinas hidroxiladas, como alquídicas e acrílicas;
- *Epóxi*: utilizadas em diversas aplicações, principalmente industriais, com excelentes propriedades físicas e químicas, como resistência química, mecânica, ao calor e à abrasão;
- *Poliuretânicas*: utilizadas em pintura e repintura automotiva por apresentar melhor resistência mecânica, à radiação ultravioleta e retenção de brilho e cor;
- *Nitrocelulósicas*: bastante utilizadas na forma de lacas e vernizes para madeira, por possuírem boa molhabilidade, secagem rápida, bom fluxo e baixo custo.

² Tem a função de nivelar e preparar uma superfície para as camadas subsequentes de tintas

³ Basecoats são sistemas desenvolvidos para maximizar a aparência das novas cores metálicas e melhorar a proteção do filme pigmentado.

3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS – VOC'S

3.1 Definição

Os compostos orgânicos voláteis - COV's ou VOC's (sigla para o nome em inglês *Volatile Organic Compounds*), como o próprio nome já indica, são compostos de carbono que possuem alguma volatilidade em pressão atmosférica e que podem reagir fotoquimicamente na atmosfera (JUNQUEIRA, 2005; EUA, 2008; UNIÃO EUROPEIA 2004). As definições para VOC's variam de acordo com as legislações vigentes, sendo as principais a Americana e a Européia.

Segundo a legislação norte-americana (EUA, 2008), um VOC é *qualquer composto de carbono, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio, que participe em reações fotoquímicas na atmosfera*. São também excluídos os compostos orgânicos listados pela EPA (Agência de Proteção ao Meio Ambiente) como sendo de desprezível reatividade fotoquímica. Esta lista está incluída na regulamentação 40 CFR – Parte 51.100(s), que apresenta a definição de um VOC (Anexo D).

A legislação da União Européia (2004) é mais rígida e, conforme a Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu de 21/04/2004 (Anexo E), apresenta a seguinte definição para um VOC: *um composto orgânico cujo ponto de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa (1,033 atm), seja inferior ou igual a 250°C*. São excluídos os óxidos de carbono e os voláteis que reagem quimicamente durante o processo de secagem.

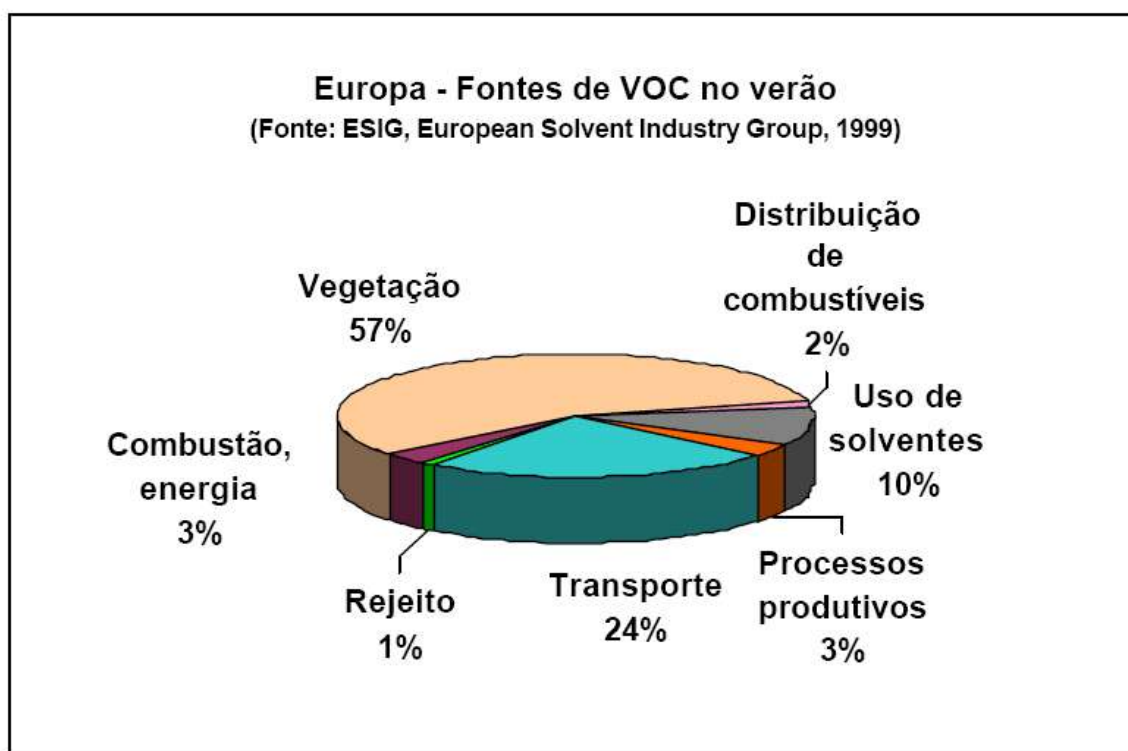
Ainda deve ser destacada a legislação do estado norte-americano da Califórnia em relação aos VOC's, na aplicação de tintas pelo método de aerossol. O Departamento de Proteção Ambiental da Califórnia, CARB (California Air Resources Board), a partir de 2002, passou a levar em consideração a reatividade dos VOC's na atmosfera (LATINCOAT, 2008). Baseando-se na legislação californiana, a EPA também passou a usar o conceito de reatividade na regulamentação de tintas em aerossol a partir de março de 2008. Mais detalhes são explicados no item 3.5.2.

Atualmente não há legislação no Brasil que trate especificamente dos VOC's. Portanto, não há definição oficial nem padrões de concentração destes compostos no ar (LATINCOAT, 2008).

3.2 Fontes de Emissão

Os VOC's de origem antropogênica são predominantemente emitidos na atmosfera pela frota veicular (combustão de combustíveis fósseis e perdas evaporativas), por evaporação de solventes e por processos industriais. Mas também podem ser gerados por fontes naturais, como em processos metabólicos de alguns vegetais. O gráfico 1 a seguir apresenta a contribuição de emissões de VOC's de cada fonte na Europa em 1999.

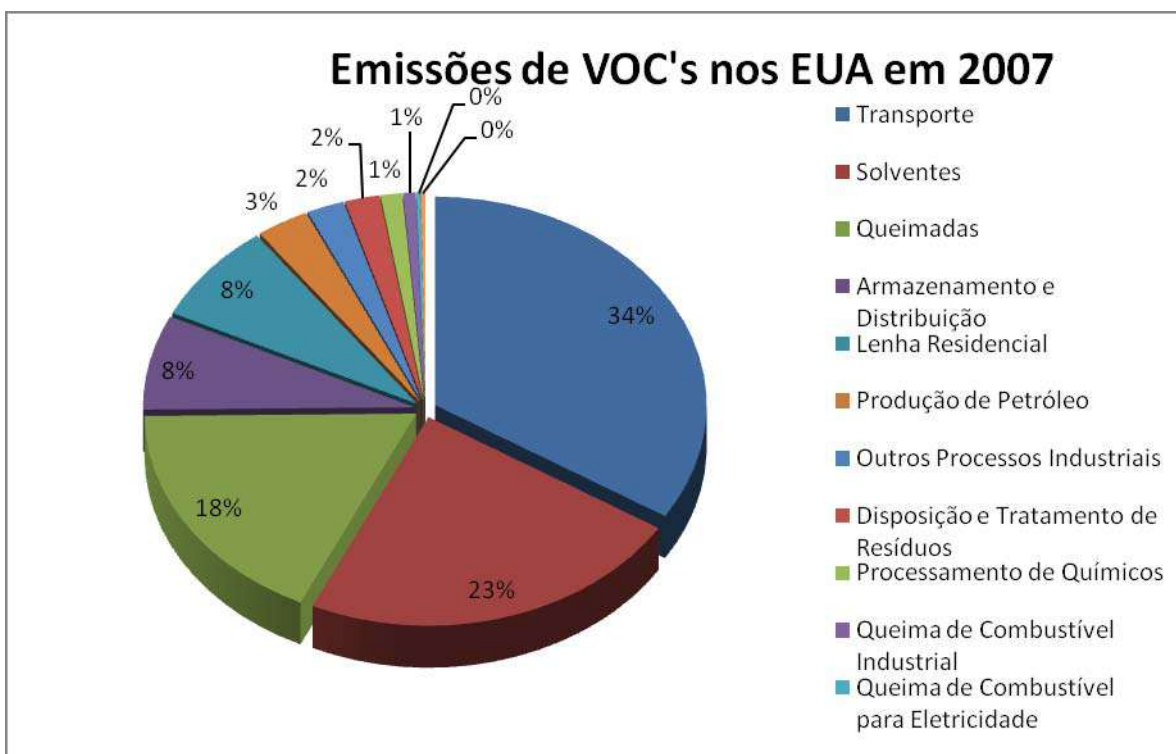
Gráfico 1: Fontes de emissão de VOC's na Europa em 1999.



Fonte: CENPES, 2006

Excluindo as emissões da vegetação, a emissão pela frota veicular é a maior, seguida pelos solventes. O gráfico 2 a seguir mostra a distribuição por fontes nos EUA em 2007.

Gráfico 2: Fontes antropogênicas de VOC's nos EUA em 2007.



Fonte: EPA, 2007

O setor de transportes inclui, além da frota de automóveis e caminhões, outros veículos e máquinas com motores de combustão interna como aviões, barcos, cortadores de grama, etc.

A participação do segmento de solventes, portanto, na emissão de VOC's, mesmo não sendo a maior, é bastante significativa, o que obriga as indústrias relacionadas a tomarem providências para reduzir as emissões de VOC's na atmosfera.

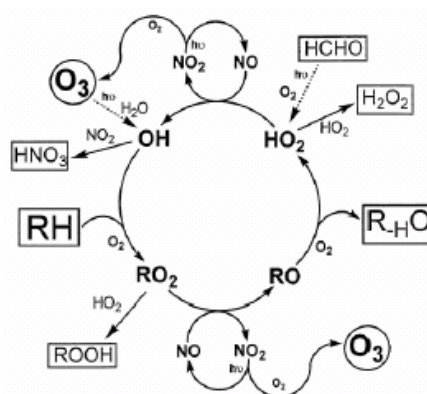
No caso da indústria de tintas e vernizes, a maior parte das emissões de VOC's acontece após a aplicação do produto, quando este começa a secar, liberando por evaporação os solventes presentes na formulação. Como já foi dito anteriormente, este processo é fundamental no desempenho do produto, o que leva os produtores a buscarem alternativas que mantenham as características desejadas.

3.3 Poluição Atmosférica

A qualidade do ar, principalmente nas zonas urbanas, é de vital importância para a saúde pública, visto que várias doenças respiratórias podem ser causadas ou amplificadas através da respiração de ar poluído. Além disso, ecossistemas, edificações, plantações e a visibilidade são negativamente afetados pela presença de compostos nocivos no ar.

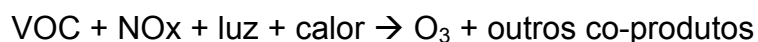
Dentre vários compostos que podem contribuir para a poluição atmosférica, os mais comuns são: óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, material particulado, óxidos de carbono e ozônio (O_3). Este último não é um poluente primário, ou seja, não é emitido diretamente na atmosfera, e sim formado após reações de outros compostos no ar. A contribuição dos VOC's para a poluição atmosférica entra exatamente neste ponto. O ozônio é formado na atmosfera a partir da reação de óxidos de nitrogênio (NO_x) com VOC's, na presença de luz e calor. Através do mecanismo da Figura 1, verifica-se a atuação dos hidrocarbonetos na formação de radicais livres que, na presença de NO , produz NO_2 e subseqüentemente ozônio e outros oxidantes fotoquímicos (JUNQUEIRA, 2005).

Figura 7: Mecanismo de formação de ozônio troposférico



Fonte: JUNQUEIRA, 2005

O mecanismo da reação é bastante complexo, mas, no geral, a reação pode ser descrita da seguinte maneira:



O ozônio é um composto necessário nas camadas mais altas da atmosfera, mais precisamente na estratosfera, no sentido de bloquear a radiação ultravioleta vinda do Sol, protegendo todas as formas de vida na Terra. No entanto, é prejudicial sua presença na camada mais baixa da atmosfera, ou seja, a troposfera (LATINCOAT, 2008).

A respiração do ozônio pode causar diversos problemas respiratórios, incluindo dores no peito, tosse, irritação da garganta e congestão. Também pode agravar doenças respiratórias como asma, bronquite e enfisema. Além disso, o funcionamento dos pulmões pode ser comprometido e a exposição prolongada pode danificar permanentemente o tecido pulmonar.

No nível do solo o ozônio é o principal constituinte do **smog**, fenômeno observado principalmente nos grandes centros urbanos, que se constitui em uma neblina fotoquímica, composta de uma mistura de substâncias poluentes e material particulado e possui uma cor marrom-amarelada, sendo visível no ar de grandes cidades. O *smog* é uma das principais formas de poluição atmosférica e pode afetar também zonas rurais, uma vez que os ventos podem espalhá-lo por muitos quilômetros (CENPES, 2006, p. 52).

Figura 8: *Smog* na cidade de São Paulo



Fonte: FERNANDES, 2008

3.4 Reatividade

A reatividade de um VOC pode ser definida como o seu potencial de formação de ozônio. Existem diversas maneiras de se medir a reatividade de uma substância, mas o método mais amplamente difundido e usado é o da escala de Reatividade Incremental Máxima (MIR), formulada pelo Dr. William Carter em 1994. Esta escala foi escolhida para ser a base das legislações da Califórnia e da EPA que usam o conceito de reatividade fotoquímica (CARB, 2000).

As diferentes substâncias classificadas como VOC's possuem diferentes mecanismos de reação com os NOx na atmosfera para formação de ozônio. Logo, a contribuição de cada VOC para a formação de ozônio troposférico (ou atmosférico) é diferente, e depende da natureza da substância. Por isso, ao adotar uma escala de reatividade para classificar os VOC's, o que está se fazendo é ser mais justo com os compostos que se encaixam na definição generalizada de VOC's, mas que não contribuem para a formação de ozônio troposférico.

A escala de MIR é baseada no conceito de Reatividade Incremental (IR), que consiste na variação da concentração máxima de ozônio, $\Delta[\text{O}_3]$ em gramas, dividida por uma variação incremental na concentração inicial do composto orgânico, $\Delta[\text{VOC}]$ em gramas. Isto considerando um cenário específico de condições meteorológicas, emissões e concentrações iniciais. Em outras palavras, a Reatividade Incremental define quanto de ozônio é formado ou consumido, em certas condições, quando há um aumento na massa de VOC's no meio (STOCKWELL, 1999).

$$\text{IR} = \Delta[\text{O}_3] / \Delta[\text{VOC}]$$

A MIR consiste simplesmente no máximo valor que a IR pode assumir ao variar a concentração de NOx no ambiente. O cenário onde ocorre o MIR costuma ser o mesmo de grandes centros urbanos, com uma relação NOx/VOC bastante alta. Portanto, a escala de MIR é usada como referência para determinar se um composto é mais fotorreativo do que o outro, de modo

que quanto maior o valor do MIR, mais fotorreativo é o composto. A MIR é expressa em g/g, ou seja, gramas de O₃ por grama de VOC (STOCKWELL, 1999).

Como os produtos finais não são formados apenas por substâncias puras, se faz necessário utilizar um método simples para expressar o MIR de uma mistura de compostos. Para isso é utilizada a média do MIR de cada substância no composto, ponderada pela fração mássica de cada componente. A média ponderada de MIR no produto é chamada de PWMIR (product-weighted MIR) e é calculada da seguinte forma (LATICOAT, 2008):

$$\text{PWMIR} = \sum x_i \cdot \text{MIR}_i$$

Onde:

- x_i = Fração Mássica do Componente i
- MIR_i = MIR do Componente i

OBS:

- Elementos que não contenham C: $\text{MIR} = 0$
- Resinas, pigmentos, cargas: $\text{MIR} = 0$
- Componentes com concentração $< 0,1\%$: $\text{MIR} = 0$

Os valores de MIR estão tabelados para boa parte dos compostos usados na indústria. A tabela a seguir apresenta alguns destes compostos e seus respectivos valores de MIR.

Tabela 3: Valores de MIR para algumas substâncias

Substância	MIR (g/g)	Substância	MIR (g/g)
m-Xileno	10,61	Butano	1,33
o-Xileno	7,49	Heptano	1,28
1,2,4 - Trimetilbenzeno	7,18	Acetato de amila	0,96
Metil isobutil cetona (MIBK)	4,31	Dimetil éter	0,93
p-Xileno	4,25	Aguarrás desodorizada	0,91
Tolueno	3,97	Acetato de n-butila	0,89
1-Butanol	3,34	Texanol	0,89
Metil propil cetona	3,07	Acetato de propila	0,87
Etil benzeno	2,79	Metanol	0,71
Propilenoglicol	2,75	Álcool isopropílico	0,71
Etanol	1,69	Diacetona álcool	0,68
Ciclohexanona	1,61	Acetato de isobutila	0,67
2-Butanol	1,60	Acetato de etila	0,64
Pentano	1,54	Acetona	0,43
Metil etil cetona (MEK)	1,49	Acetato de t-butila	0,22
Hexano	1,45	PCBTF	0,11
Isobutano	1,35	Acetato de metila	0,07

Fonte: EUA, 2008.

Uma tabela mais completa, inclusive com os valores para misturas de hidrocarbonetos está no Anexo F.

3.5 Legislação

Assim como as definições para VOC's variam de acordo com a legislação, os valores para os limites permitidos de emissão de VOC's no ar também variam. Novamente, as legislações que são tomadas como referências são a europeia e a americana.

Em um contexto geral, os padrões de emissão de VOC's são definidos de acordo com o tipo de produto aplicado. Portanto há certa flexibilidade com aplicações onde não seria possível reduzir a um nível ideal sem prejudicar o desempenho do produto e a viabilidade econômica. Também é respeitado certo prazo para que as alterações possam ser conduzidas pelos produtores de forma gradual (EUA, 2008; UNIÃO EUROPÉIA, 2004).

3.5.1 Legislação da União Européia

A Norma Diretiva 2004/42/CE (UNIÃO EUROPÉIA, 2004), se apresenta com o objetivo de limitar o teor total de VOC em determinadas tintas e vernizes e em produtos de repintura de veículos, a fim de prevenir ou reduzir a poluição atmosférica resultante da contribuição das emissões de VOC's para a formação de ozônio troposférico. A norma pode ser vista no Anexo E.

Para isso a Diretiva define os limites de emissão de VOC's para cada subcategoria de produtos do setor de tintas e vernizes. Essas regras foram programadas para que os produtores se adequassem dentro de um determinado prazo. Esse prazo foi definido em duas fases, uma para 2007 e outra para 2010, onde os limites de emissão de VOC's são reduzidos ao longo do tempo.

O teor de VOC's de um produto foi definido como a massa de compostos orgânicos voláteis, expressa em gramas por litro (g/l), na formulação do produto pronto para utilização. São necessárias as informações sobre as densidades dos compostos da formulação para calcular o teor de VOC's em g/l. Também há diferenciação entre tintas base água e base solvente. A tabela a seguir apresenta os valores limites para os conteúdos de VOC's nos produtos do setor de tintas e vernizes.

Tabela 4: Teor máximo de VOC's para Tintas e Vernizes na Europa

Subcategoria de produtos	Tipo (*)	Fase I (g/l) (a partir de 1.1.2007)	Fase II (g/l) (a partir de 1.1.2010)
Tintas foscas para paredes e tetos interiores (brilho <25@60°)	BA	75	30
	BS	400	30
Tintas brilhantes para paredes e tetos interiores (brilho >25@60°)	BA	150	100
	BS	400	100
Tintas para paredes exteriores de substrato mineral	BA	75	40
	BS	450	430
Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira ou metal	BA	150	130
	BS	400	300
Vernizes e seladores para remates interiores/exteriores	BA	150	130
	BS	500	400
Seladores com poder de enchimento mínimo para interiores e exteriores	BA	150	130
	BS	700	700
Primers	BA	50	30
	BS	450	350
Primers fixadores	BA	50	30
	BS	750	750
Produtos de revestimento de alto desempenho monocomponente	BA	140	140
	BS	600	500
Produtos de revestimento reativos de alto desempenho bicomponente para pisos	BA	140	140
	BS	550	500
Produtos de revestimento multicoloridos	BA	150	100
	BS	400	100
Produtos de revestimento de efeito decorativo	BA	300	200
	BS	500	200
(*) BA = Base Água; BS = Base Solvente			

Fonte: UNIÃO EUROPÉIA, 2004

3.5.2 Legislação dos EUA

A legislação americana, através da EPA, trata das aplicações mais especificamente, sendo, portanto, mais flexível do que a europeia, que generaliza bastante o conceito e as aplicações.

É importante frisar que, segundo a própria definição que consta na regulamentação da EPA (EUA, 2008), um revestimento (*coating*, em inglês) é um material aplicado ou impregnado a um substrato para fins protetores, decorativos ou funcionais. Isto inclui, mas não se limitam a, tintas, vernizes, seladores, tintas gráficas, mascarantes e revestimentos temporários. Materiais protetores, decorativos ou funcionais que se constituem somente de solventes,

ácidos, bases, ou qualquer combinação destes, não são considerados revestimentos.

A EPA (EUA, 2008) regula a emissão de VOC's através da regulamentação 40 CFR – Partes 51 e 59 de 24/03/2008. Na parte 51 apresenta as definições gerais, como mencionado no item 2.1 para o caso dos VOC's, enquanto que a parte 59 trata especificamente dos padrões de emissão de VOC's para produtos comerciais. A parte 59 é dividida em subpartes, que relacionam os padrões de emissão para cada tipo de aplicação da seguinte maneira:

- Subparte A: Determinações Gerais;
- Subparte B: Tintas para Repintura Automotiva;
- Subparte C: Produtos de Limpeza e Higiene;
- Subparte D: Tintas Imobiliárias;
- Subparte E: Tintas Aerossol;
- Subparte F: Controle de Emissões por Evaporação de Recipientes Portáteis de Combustíveis.

As subpartes de interesse para este trabalho, portanto, são as subpartes B, D e E, que tratam dos solventes no setor de tintas e vernizes.

Nas subpartes B e D o teor de VOC's é expresso em gramas de VOC por litro de produto em sua formulação final. Devem ser excluídos o teor de água e o teor de compostos listados como exceção na definição de VOC (Anexo D). Os limites para o teor de VOC's nas subpartes B e D são:

Tabela 5: Subparte B – Padrões de Teor de VOC para Tintas de Repintura Automotiva

Categoria	Gramas de VOC por litro
Wash Primers para pré-tratamento	780
Primers de superfície	580
Primer selador	550
Acabamentos de mono ou dupla camada	600
Acabamentos de dupla ou mais camadas	630
Acabamentos multicoloridos	680
Tintas especiais	840

Fonte: EUA, 2008

Tabela 6: Subparte D – Padrões de Teor de VOC para Tintas Imobiliárias

Categoria	Gramas de VOC por litro
Revestimentos para antenas	530
Revestimentos anti-microbicidas	450
Revestimentos anti-grafitagem	600
Revestimentos betuminosos e mástiques	500
Revestimentos para evitar aderência de novas camadas de cimento	600
Recobrimento de calcimina	475
Revestimentos de quadro-negro	450
Compostos de cura de concreto	350
Compostos de cura e selagem de concreto	700
Revestimentos de proteção de concreto	400
Retardantes de superfície de concreto	780
Verniz de conversão	725
Revestimentos de neblina seca	400
Revestimentos de extrema durabilidade	800
Acabamentos de efeitos “falsos” (faux)	700
Revestimento retardante/resistente a chamas	
Translúcido	850
Opaco	450
Outros revestimentos de baixo brilho:	
Revestimentos exteriores	250
Revestimentos interiores	250
Revestimentos de pisos	400
Revestimentos elétricos	650
Revestimentos para evitar aderência de outros materiais ao cimento	450
Revestimentos para artes gráficas (outdoors)	500

Revestimentos reativos por calor	420
Revestimentos termoresistentes	650
Revestimentos de impacto submerso	780
Revestimentos de manutenção industrial	450
Lacas	680
Revestimentos para cimentos de magnesita	600
Revestimentos para texturas de mástique	300
Revestimentos com pigmentos metálicos	500
Revestimentos multicoloridos	580
Lacas para ornamentação de metais não ferrosos	870
Outros revestimentos com brilho:	
Revestimentos exteriores	380
Revestimentos interiores	380
Revestimentos nucleares	450
Primers de pré-tratamento por lavagem	780
Primers (Fundos)	350
Revestimentos de secagem rápida:	
Esmaltes	450
Primers, selantes e seladores	450
Revestimentos termoplásticos de reparo e manutenção	650
Revestimentos de telhados	250
Revestimentos que previnem ferrugem	400
Selador de madeiras	550
Seladores (incluindo para móveis)	400
Lacas naturais:	
Translúcida	730
Opaca	550
Stains:	
Transparente e semitransparente	550
Opaca	350
Baixo sólidos	120
Controlador de penetração	720
Revestimentos de piscinas	600
Revestimentos e mástiques para borrachas termoplásticas	550
Revestimentos de marcação de estradas	150
Vernizes	450
Seladores à prova d'água	600
Preservativos de madeira:	
Preservativos de madeira em subsolos	550
Transparente e semitransparente	550
Opaco	350
Baixo sólidos	120
Revestimentos de marcação de zonas	450

Fonte: EUA, 2008

A subparte E, que trata do setor de tintas em aerossol, é diferente. Os limites de VOC's para os produtos deste setor não seguem a mesma regra das outras, ou seja, não são baseados na massa de VOC's em gramas por litro, de acordo com a definição da EPA.

Esta subparte de tintas em aerossol utiliza o fator de reatividade das substâncias como parâmetro para os limites de emissão de VOC's. O fator de reatividade é expresso em g de O₃/g de VOC. Essa legislação foi baseada na legislação californiana para tintas em aerossol e utiliza o conceito de MIR, apresentado no item 2.4 para definir o potencial de reatividade de cada VOC na atmosfera. A partir do MIR de cada componente de uma mistura, calcula-se o PWMIR do produto final, que é a média ponderada das reatividades de cada componente. A legislação define os limites de PWMIR para cada categoria de produto, conforme a tabela abaixo (EUA, 2008)

Tabela 7: Subparte E – Padrões de Reatividade de VOC's para Tintas em Aerossol

Categoria	Limite de reatividade (g/g)	Categoria	Limite de reatividade (g/g)
Vernizes	1.50	Revestimentos para altas temperaturas	1.85
Revestimentos foscos	1.20	Esmaltes para hobbies	1.45
Revestimentos fluorescentes	1.75	Lacas para hobbies	2.70
Revestimentos metálicos	1.90	Tintas e vernizes para hobbies	1.60
Revestimentos brilhosos	1.40	Vernizes marinhos	0.90
Primers	1.20	Revestimentos fotográficos	1.00
Tintas para marcação do solo	1.20	Primers e tintas para embarcações de lazer	1.05
Vernizes artísticos	1.80	Vernizes para embarcações de lazer	0.60
Primers automotivos	1.55	Promotores de adesão de poliolefinas	2.50
Revestimentos para pára-choques e pára-lamas	1.75	Lacas transparentes	1.00
Primers marinhos ou de aviação	2.00	Lacas pigmentadas	0.95

Revestimentos de propelentes de aviação	2.50	Revestimentos antiderrapantes	2.45
Revestimentos anticorrosivos para bronze, latão ou cobre	1.80	Revestimentos multicoloridos	1.05
Esmalte para motores com mesma cor do original	1.70	Revestimentos para vinil, tecidos, couro e policarbonatos	1.55
Tintas automotivas com mesma cor da original	1.50	Revestimentos para fibras	0.85
Tintas industriais com mesma cor da original	2.05	Primers de solda	1.00
Sprays florais	1.70	Stains para madeiras	1.40
Revestimentos para vidros	1.40	Revestimentos de retoque de madeiras	1.50

Fonte: EUA, 2008

Para calcular o PWMIR de um produto, devem ser usados os valores de MIR que constam da tabela presente na legislação. Algumas substâncias estão apresentadas no item 3.4 deste capítulo. As tabelas completas com todas as substâncias listadas estão no Anexo F.

Caso o VOC usado na formulação não conste na tabela, deve-se fazer uma petição à EPA para incluir tal composto. Enquanto o VOC não estiver tabelado, o fator de 22,4g O₃/g VOC deve ser utilizado para caracterizá-lo se o MIR do VOC for maior que 0,3 g/g, ou se a fração mássica for maior que 7,3% quando o MIR for menor que 0,3 g/g. Se o MIR for menor que 0,3 g/g e a fração mássica for menor que 7,3%, então o valor do fator de reatividade será considerado igual a zero (EUA, 2008).

O objetivo de usar uma escala de reatividade para definir os padrões de emissão de VOC's é reduzir as emissões dos compostos que formam ozônio na troposfera com maior eficiência. Desta maneira, os resultados ambientais são alcançados com menor prejuízo para os produtores.

3.5.3 Legislação do Brasil

No Brasil ainda não há regulamentação especificamente para VOC's. Existe um projeto de regulamentação baseado na legislação europeia, mas que

está em fase de implementação voluntária por parte dos produtores e distribuidores, incentivados pela ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas) (LATINCOAT, 2008).

O foco da legislação brasileira em relação aos solventes ainda é incipiente no quesito meio ambiente. As regulamentações existentes tratam, principalmente, das questões de segurança, toxicidade e controle da distribuição para coibir a adulteração de combustíveis e o uso como entorpecentes.

Há, no entanto, padrões de qualidade do ar para limitar concentrações de ozônio e NO_x (CONAMA 03/90), que participam do mecanismo de poluição no qual o VOC está envolvido (item 2.3 deste capítulo). A redução de VOC's nos produtos brasileiros não é motivada por pressões legais, mas sim por pressões ambientais impostas pela própria sociedade, uma vez que a obtenção de certificados de qualidade ambiental é, além de eticamente responsável, vantajosa economicamente para o produtor (LATINCOAT, 2008).

4 QUÍMICA VERDE

4.1 Conceito

Apesar de não existir uma definição universal para a Química Verde, ela pode ser objetivamente definida como as técnicas de prevenção empregadas que se propõem a reduzir ou eliminar solventes e reagentes nocivos e tóxicos à saúde humana e / ou ao meio ambiente através do uso de solventes que são mais benéficos ou simplesmente o não uso de solventes.

A utilização da Química Verde está cada vez mais sendo necessária para a aceitação industrial dos processos químicos, visto que é parte importantíssima da melhoria dos processos.

Diversos autores em comum acordo descreveram os atributos da Química Verde, que podem ser exemplificados em doze tópicos (ANASTAS, 1998):

1. *Prevenção*. Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo" após sua geração;
2. *Economia de Átomos*. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final;
3. *Síntese de Produtos Menos Perigosos*. Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente;
4. *Desenho de Produtos Seguros*. Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos;
5. *Solventes e Auxiliares mais Seguros*. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.)

precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas;

6. *Busca pela Eficiência de Energia.* A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes;
7. *Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima.* Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis;
8. *Evitar a Formação de Derivados.* A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção / desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos;
9. *Catálise.* Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos;
10. *Desenho para a Degradação.* Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente;
11. *Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.* Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas;

12. *Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.*

As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Na verdade não é de hoje que a sociedade humana demonstra interesse na proteção ao meio ambiente. Já que pode-se perceber essa preocupação através da realização da Eco Rio 92 e das assinaturas ao Protocolo de Kyoto, ocasiões em que o mundo inteiro se mostrou inclinado a diminuir as ameaças ambientais, cada qual com obrigações e deveres dentro de suas limitações políticas e econômicas.

No mundo atual é muito fácil encontrar essa preocupação no meio acadêmico, em universidades, centros de pesquisa e até nas indústrias, onde se procura o melhor rendimento possível das reações com o menor descarte possível de materiais danosos à natureza.

É consenso geral que é muito mais fácil e mais barato prevenir a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los após serem emitidos. Por isso, precisam ser projetados para não se manterem no ambiente, mas degradarem-se em produtos inócuos após serem utilizados. Quando não é possível evitar o uso desses itens danosos, convém utilizar produtos que sejam facilmente reutilizáveis. Isso também é visto na formação de derivados e intermediários em reações químicas, como o uso de catalisadores ao invés de utilizar reagentes. Isso deve ser sempre considerado em projetos reacionais. A utilização de substâncias e produção de produtos químicos que possuam propriedades menos perigosas são bem vindas em reações químicas.

A minimização ou redução de resíduos inclui qualquer prática, que seja ambientalmente segura, de redução na própria fonte de poluição, reuso ou reciclagem e recuperação de materiais e do conteúdo energético dos resíduos, visando reduzir a quantidade ou volume dos resíduos a serem tratados e adequadamente dispostos (JARDIM, 1998).

O reuso, por sua vez, é qualquer prática ou técnica que permite a reutilização do resíduo, sem que seja submetido a um tratamento que altere as suas características físico-químicas. Já a técnica de reciclagem permite o

reaproveitamento de um resíduo, após o mesmo ter sido submetido a um tratamento que altere suas características físico-químicas. A reciclagem pode ser classificada como reciclagem dentro do processo, que permite o reaproveitamento do resíduo como insumo no próprio processo que causou sua geração (como por exemplo, o reaproveitamento de água tratada no processamento industrial). A reciclagem também pode ser classificada como reciclagem fora do processo e que permite o reaproveitamento do resíduo em um processo diferente do gerador na própria fonte. Um exemplo é o reaproveitamento de cacos de vidro, de diferentes origens, na produção de embalagens de vidro, ou ainda o reaproveitamento de latas de refrigerante ou cerveja. As técnicas de reciclagem fora do processo, juntamente com a remediação e disposição dos resíduos gerados não são consideradas atividades de Prevenção à Poluição, uma vez que não implicam na redução da quantidade de resíduos e/ou poluentes na fonte geradora, atuando apenas de forma corretiva sobre os efeitos e conseqüências provenientes do resíduo gerado (JARDIM, 1998).

Qualquer ação que promova a redução ou eliminação de poluentes na fonte geradora deve sempre ser priorizada dentro da hierarquia do gerenciamento ambiental. Na impossibilidade de implementar ações de prevenção à poluição, outras medidas de minimização de resíduos devem ser consideradas, pois promovem a conservação de recursos naturais e reduzem os impactos ambientais causados pelo armazenamento, tratamento (remediação) e disposição final (descarte) dos resíduos.

Hoje em dia, com a alta tecnologia aplicada nos processos químicos, o monitoramento em tempo real do processo deve ser sempre viabilizado, evitando antes do início da reação a possibilidade de geração de produtos tóxicos.

4.2 Pesquisas na Química Verde

É sempre cabível ressaltar que pesquisas acadêmicas e industriais já fazem parte de orçamentos e objetivos de empresas, indústrias e universidades para que se leve em conta considerações ambientais na escolha e utilização de processos, equipamentos e substâncias químicas.

As pesquisas no ramo da química verde hoje em dia se baseiam principalmente na busca por matérias-primas renováveis; pelo aumento da eficiência energética empregada nos processos químicos para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; eliminação e redução de substâncias tóxicas e perigosas nas reações químicas; redução ou eliminação de resíduos dos meios reacionais.

Um grande passo das pesquisas é a conscientização da população em geral quanto à preocupação ambiental e o uso de materiais renováveis até dentro de casa, no dia-a-dia. Com isso, as pesquisas sofreram um incentivo do governo por conta do interesse da sociedade em melhorar sua própria qualidade de vida.

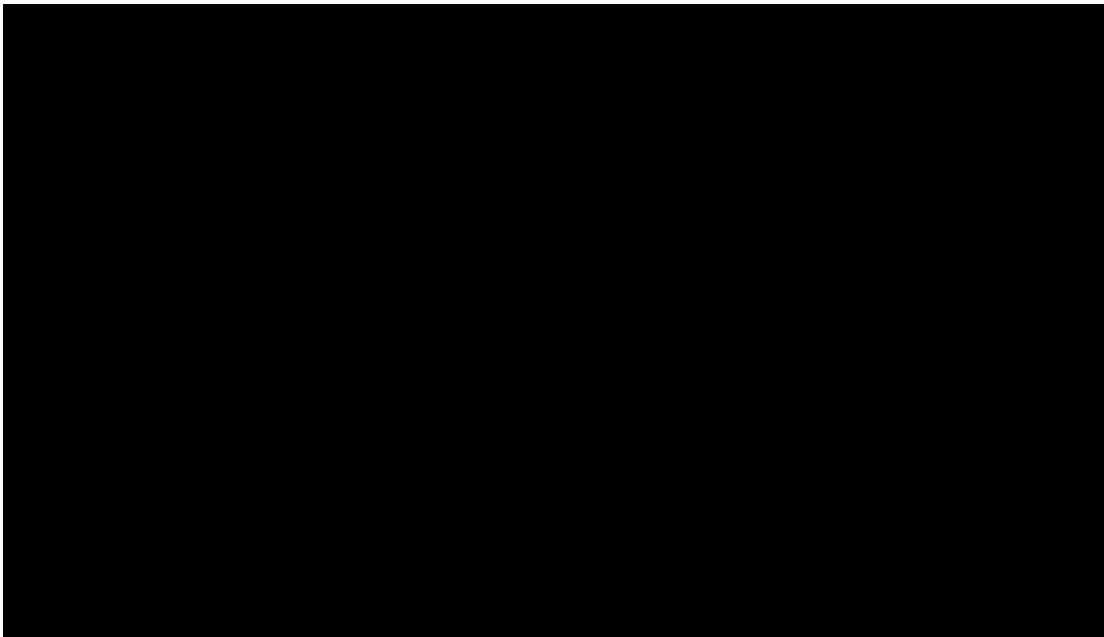
4.3 Solventes Verdes

Pode-se dizer que não existe solvente perfeito (que não agrida o meio ambiente de alguma forma e que tenha o desempenho desejado), mas que existem diversas buscas para melhorar a performance dos solventes, sem impactos à natureza, com baixo custo e maior eficiência. No entanto, os solventes principais, à base de petróleo compõem parcela majoritária do que existe no mercado de solventes.

Não utilizar solventes, provavelmente será a única chance de não agredir o ambiente e a saúde humana.

O gráfico a seguir, elaborado a partir de dados obtidos de um estudo americano (LINA, 2006) sobre solventes, indica a queda do uso de solventes ao longo dos anos nos Estados Unidos. Isso demonstra claramente a conscientização da população em diminuir os efeitos nocivos que os solventes causam, simplesmente pelo fato de não utilizar mais solventes ou utilizar solventes verdes, que não agredam ao meio ambiente.

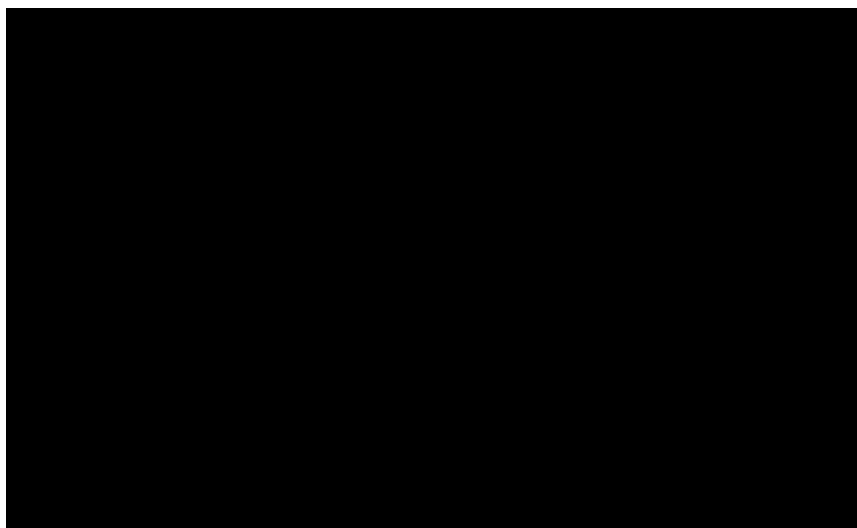
Gráfico 3: Histórico do consumo de solventes nos Estados Unidos.



Fonte: LINAK, 2006

Não só nos Estados Unidos pode-se ver essa preocupação com o uso dos solventes danosos, mas também na Europa, de acordo com o gráfico a seguir, realizado a partir de dados obtidos do mesmo estudo acima indicado, demonstrando a tendência dos próximos anos que diminua em torno de 60% o consumo de solventes que eram consumidos há 20 anos atrás.

Gráfico 4: Histórico do consumo de solventes na Europa.



Fonte: LINAK, 2006.

Recentemente, como falado anteriormente, tem havido um movimento para a utilização de solventes que são menos agressivos para o ser humano e para o meio ambiente. Muitos solventes têm potencial de causar danos se não forem usados adequadamente. Novos critérios têm sido usados para determinar a utilidade e viabilidade desses solventes potenciais, como por exemplo (GARBELOTTO, 2007):

- Toxicidade;
- Inflamabilidade;
- Explosividade;
- Produção de ozônio atmosférico;
- Potencial de aquecimento global;
- Biodegradabilidade;
- Descarte.

Estudos sobre o uso de solventes são mais acentuadamente discutidos em países desenvolvidos, onde o índice de utilização é bem baixo se comparado ao de décadas passadas. Já nos países em desenvolvimento o consumo de solventes é bem mais acentuado.

Pode-se tomar como exemplo o próprio Brasil, pois pouco foi feito e discutido sobre o assunto nos últimos anos. Poucas pesquisas e implementações de novas tecnologias têm sido feitas para implantar o conceito de química verde nas atividades de pesquisa e ensino. Pode-se considerar que esforços isolados são feitos sem incentivo algum e por decisões e conscientização dos próprios idealizadores em suas instituições de trabalho.

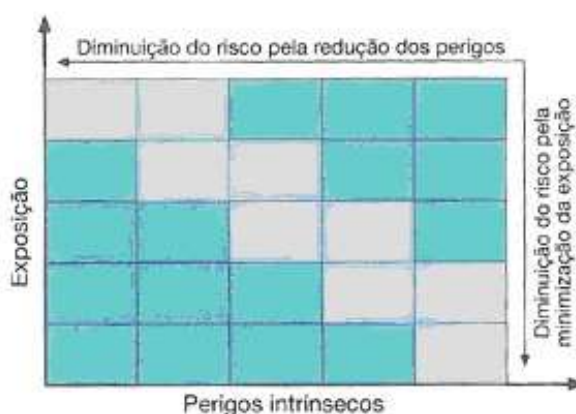
Assim como há a necessidade de otimizar o uso dos solventes atualmente utilizados, há também uma corrente para desenvolver novos solventes ou misturas de solventes cujo efeito sobre o ambiente seja minimizado, mas mantendo ou melhorando sua performance na aplicação em que ele está sendo utilizado. Também existem diversos estudos para descobrir em algumas substâncias possíveis novas utilizações como solventes.

Esses solventes que vêm sendo desenvolvidos com o intuito de diminuir os impactos à saúde, ao meio ambiente, à poluição do ar e apresentar melhores propriedades em termos de segurança chamam-se de solventes verdes, que podem ser biodegradáveis e ter menor odor.

Hoje em dia há maneiras de se classificar um solvente como solvente verde através do risco que ele apresenta à saúde e ao meio ambiente. Esses riscos são relacionados ao fato da exposição ao solvente, em conjunto com suas propriedades intrínsecas de provocar queimaduras, inflamar ou interferir nos processos biológicos normais, por exemplo.

A fórmula: $RISCO = PERIGO \times EXPOSIÇÃO$ demonstra a abordagem para essa classificação. Com isso, minimizados os perigos e a exposição dos solventes, o risco e probabilidade de ocorrência de um efeito prejudicial ao meio ambiente ou ao ser humano serão diminuídos (GARBELLOTTO, 2007).

Figura 9: Matriz de Risco dos Solventes



Fonte: GARBELLOTTO, 2007.

A classificação do solvente como solvente verde se dá de acordo com critérios compatíveis em uma dada aplicação, de modo que o possível solvente substituto deve apresentar ganhos globais para prejuízos ambientais e para a saúde humana.

Uma vez que em uma reação química é determinado que seja necessário o uso de solventes por qualquer razão, devem-se considerar algumas alternativas. Enquanto os solventes usualmente utilizados são bem conhecidos,

tanto suas características quanto os danos que podem provocar ao serem utilizados, deve-se analisar o uso de alternativas como os solventes verdes, os quais podem ser (LINAQ, 2006):

- *Líquidos iônicos*: são compostos que são concebidos sem pressão de vapor, não sendo prejudiciais à atmosfera e não são inalados pelos seres vivos e também podem ser facilmente reciclados.
- *Solventes imobilizados*: o seu uso é benéfico, pois não é volátil, não se dissipando pelo ar e não se expondo ao meio ambiente ou ao ser humano e mantém sua solvência durante a aplicação.
- *Fluidos supercríticos*: são gases com uma combinação de alta pressão e baixas temperaturas, que têm uma facilidade em separação e seletividade.
- *Solventes fluorosos*: são solventes com propriedades únicas, como extrema estabilidade, alta densidade, não são polarizados em baixas solvências e possuem características inertes. Não destroem a camada de ozônio.
- *Sistemas sem solventes*: esses solventes têm os maiores benefícios à saúde humana e ao meio ambiente. Caracterizam-se por ter o reagente como o próprio solvente da reação
- *Solventes orgânicos com prejuízo diminuído*: possuem características bem similares aos atuais solventes utilizados, com o benefício de ter baixa toxicidade. No entanto estudos ainda estão sendo realizados para aperfeiçoá-los, pois esses solventes podem apresentar fatores como inflamabilidade e reatividade fotoquímica, o que não os caracterizariam como perfeitos substitutos.

4.4 Química Verde no meio industrial

Para a indústria química, este tema pode definir a sobrevivência ou não de algumas empresas ou atividades ligadas à química. Por exemplo, a implantação em uma escala mundial da norma ISO 14.000 (gerência para o meio-ambiente) já é uma realidade e uma exigência importante para diversas empresas.

O tratamento e a reciclagem de resíduos industriais, ou até mesmo os resíduos gerados em laboratórios de ensino e pesquisa, tem contribuído para a redução da contaminação ambiental. No entanto, essas técnicas de remediação, em geral, apresentam um alto custo e necessitam de pessoas treinadas, tornando-se desvantajosas economicamente em relação às técnicas de redução na fonte.

Diversas indústrias e instituições de ensino e pesquisa já perceberam que quando seus profissionais químicos possuem um conhecimento sobre prevenção à poluição e periculosidade, eles são capazes de desenvolver e programar técnicas de redução da poluição e, conseqüentemente, de custos.

O grande problema para a indústria está em desenvolver e implementar em suas plantas industriais técnicas e tecnologias limpas já na projeção ao invés de empregar as técnicas que “sujam” para depois “limpar”.

Obviamente que é praticamente inviável a substituição dos parques industriais existentes por outros novos em instalação, por conta do custo do projeto e execução das obras e maquinário. Com isso, a saída é o desenvolvimento de adaptações técnicas para as instalações já existentes. O desenvolvimento de produtos que tenham por objetivo reduzir a utilização de matéria-prima não renovável e de produtos tóxicos também é uma opção.

Os solventes se inserem neste tema, pois possuem um papel importantíssimo na indústria. Cerca de 50 ou mais solventes estão disponíveis no mercado em grande escala, para uma enorme variedade de aplicações, tais como: processos de extração, matéria-prima para fabricar outros produtos químicos, propelentes em aerossóis, na indústria de tintas, em cosméticos, etc.

Recuperação e descarte de solventes são tópicos fundamentais que possuem relevantes aspectos econômicos e ambientais. Deve-se observar que a não recuperação de solventes acarreta, geralmente, em um maior custo em

termos de tratamento de efluentes e em um desperdício de um material que poderia ser reaproveitado.

A toxicidade, a inflamabilidade e os limites permitidos para a exposição de um trabalhador para um determinado solvente são também aspectos fundamentais e que são sujeitos a grande pressão pelos órgãos reguladores destas questões e da própria sociedade. Além do manuseio, a estocagem e o transporte de solventes também são problemas adicionais.

4.5 Brasil e a Química Verde

Como abordado anteriormente, a preocupação brasileira com o uso de solventes vem aumentando gradativamente a cada ano e nesse item vamos nos concentrar no que já está sendo feito no nosso país.

No Brasil, pode-se dizer que é recente a preocupação com o tema no dia a dia do cidadão comum. A péssima qualidade de ar nas cidades, os vazamentos de óleo e petróleo já observados, a contaminação de rios, lagoas e praias, o efeito estufa, queimadas e incêndios contribuíram para aumentar a preocupação pública com o meio ambiente. Essas são algumas das notícias que chegam facilmente aos ouvidos da população e não soam bem.

Por outro lado, apenas recentemente algumas universidades brasileiras vêm se preocupando com o gerenciamento e tratamento dos resíduos produzidos em seus laboratórios de ensino e pesquisa. A preocupação com a substituição de reagentes ou catalisadores por outros menos nocivos para o meio ambiente também faz parte da filosofia de síntese limpa, ou até, quando for possível, mudar a substância química produzida para outra que tenha a mesma finalidade, mas que seja de manufatura mais limpa.

Um exemplo dentro de nossa própria universidade é o IMA (Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano), onde há um programa de gestão ambiental (IMA, 2006). Esse programa se preocupa com o descarte de materiais danosos ao meio ambiente e que não muito antigamente eram descartados nas pias dos laboratórios. Por conta dessa prática comum, o resultado foi que, em pouco tempo, grande parte dos canos de esgoto da instituição foram danificados. A partir do momento em que os canos eram furados, os resíduos não seguiam mais pelo esgoto, mas pingavam no subsolo

da instituição, o qual, por não ser revestido, facilitava a drenagem desses resíduos diretamente na Baía de Guanabara, uma vez que o prédio do IMA foi construído em área de aterro, perto do mar. Ao mesmo tempo, a atmosfera corrosiva que se instalava no subsolo, propiciava a destruição de outros encanamentos de ferro galvanizado, destinados a transporte de gás butano, nitrogênio e também de ar comprimido (IMA, 2006).

Em paralelo, também havia a prática de verter diretamente nos terrenos em volta do IMA os resíduos considerados mais perigosos, que não eram aconselhados de serem vertidos na pia. Como relatado anteriormente, tendo sido o prédio construído em terreno de aterro, os resíduos vertidos no solo percolam muito facilmente para a baía, contribuindo para a poluição da mesma.

Então, foi desenvolvido um programa de recolhimento dos resíduos orgânicos líquidos clorados e não-clorados, bem como de resíduos oleosos, recipientes de vidro dos laboratórios, termômetro, papel e embalagens de PET, visando combater o processo de poluição que esse descarte ocasionava e iniciar um programa de esclarecimento dos pesquisadores e alunos do instituto no que diz respeito à educação ambiental (IMA, 2006).

Recentemente foi criado um grupo de cooperadores no Brasil para estudos sobre a química verde integrando empresas privadas, órgãos públicos, universidades e institutos de pesquisa, com o intuito de incrementar pesquisas, promover workshops e intercâmbios internacionais e difundir o conhecimento do assunto por todo o país. Esse grupo criado também tem o interesse em apoiar o governo para desenvolver novas tecnologias e programar esforços que desenvolvam na população consciência do problema na sociedade como um todo (BRAZILIAN..., 2007).

4.6 Água como solvente

Como falado anteriormente, uma área importante da Química Verde está na investigação do meio reacional. Um dos principais problemas da indústria química está relacionado com a utilização de solventes orgânicos (voláteis ou não) em seus processos, já que, dependendo do solvente utilizado, sua manufatura, transporte, estoque, manuseio e descarte representam aspectos

que demandam cuidado e capital. Está no âmbito da Química Verde estudar estratégias para minimizar estes problemas.

A utilização de água como solvente costumava ser descartada dos estudos de reações orgânicas por diversas razões. Entre elas, podem ser citadas a insolubilidade dos reagentes, a sua incompatibilidade com os intermediários e a competição da reação desejada com processos de hidrólise dos reagentes. No entanto, a maioria dos processos bioquímicos ocorre em água, e as diversas reações *in vivo* levaram os químicos a levantar a potencialidade do seu emprego como meio em reações orgânicas. Em 1980, Rideout e Breslow publicaram o primeiro artigo evidenciando a importância e as vantagens de reações orgânicas promovidas em água. Eles estudaram reações do tipo Diels-Alder e demonstraram claramente um aumento da velocidade quando realizadas nesse meio (SILVA, 2005).

Hoje, reações orgânicas utilizando água como solvente são consideradas uma estratégia importante no campo da Química Verde, por não ser maléfica ao meio ambiente e à saúde humana, além de que quando existem resíduos provenientes das reações, o resíduo é menos concentrado em contaminantes comparado ao uso de outros solventes.

5 MERCADO DE SOLVENTES

5.1 Mercado Mundial

A demanda global de solventes é significativa, com cerca de 20 milhões de toneladas utilizadas em 2005. Os líderes em consumo de solventes são a América do Norte e Europa, que usam de 4 a 5 milhões de toneladas anualmente, seguidos pela China (4 milhões de toneladas) e Japão (2 milhões de toneladas) (LINAQ, 2006). Os valores exatos são impossíveis de determinar, devido à grande amplitude da indústria, com muitos produtos, produtores e utilizadores. A maioria dos solventes é vendida através de distribuidores, o que dificulta ainda mais a capacidade de monitorar o uso de solventes.

O nível de utilização de solventes tem gerado grande interesse sob uma perspectiva regulamentar nos últimos trinta anos, já que a maioria dos solventes é considerada como VOC, explicado com detalhes no capítulo 3 deste trabalho.

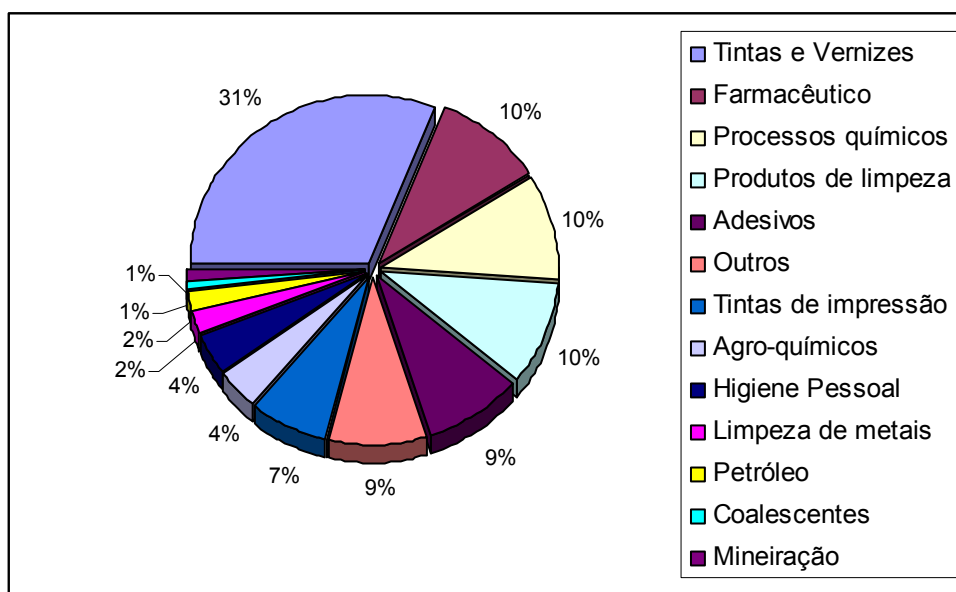
Os solventes crescem, em média, nas mesmas taxas do PIB mundial. Se, por um lado, os solventes clorados e os hidrocarbonetos vêm tendo taxas de crescimento negativas, os solventes oxigenados crescem a taxas 2 vezes maiores do que o PIB e os chamados “verdes”, a 4 vezes esta taxa (LINAQ, 2006). A causa para o crescimento negativo de alguns setores é, principalmente, resultado de pressões das regulamentações ambientais, que tendem a reduzir as emissões que causam smog fotoquímico nas camadas mais baixas da atmosfera e que, em alguns casos, representam ameaças diretas à saúde. Com isso, a oportunidade de desenvolver e comercializar solventes ecológicos e menos tóxicos é excelente, principalmente com o forte movimento "verde" global.

O solvente ideal ainda não existe, porém deve-se encontrar o equilíbrio entre eficiência, custo e impacto ambiental. Diversas linhas de pesquisa estão orientadas no desenvolvimento de solventes verdes, mas, apesar desses esforços, os solventes tradicionais à base de petróleo representam atualmente a maior parte do mercado de solventes. Muitos dos grandes utilizadores são confrontados com a escolha de mudar de um composto perigoso para um solvente menos agressivo ambientalmente, mas que tem um custo maior e

compromete a qualidade do produto. Muitas vezes, o usuário decide instalar controles de engenharia para reduzir ou eliminar as emissões de solventes ao invés de fazer a substituição (LINAK, 2006).

As funcionalidades dos solventes os habilitam a atuar em diversos mercados e aplicações, mas o mercado de tintas e vernizes é, disparado, o que mais utiliza solventes. As aplicações e funções dos solventes nesta indústria foram detalhadas no capítulo 2 deste trabalho. O gráfico 5 a seguir mostra a distribuição do uso de solventes por segmento da indústria.

Gráfico 5: Principais mercados mundiais finais dos solventes industriais



Fonte: GARBELOTTO, 2007.

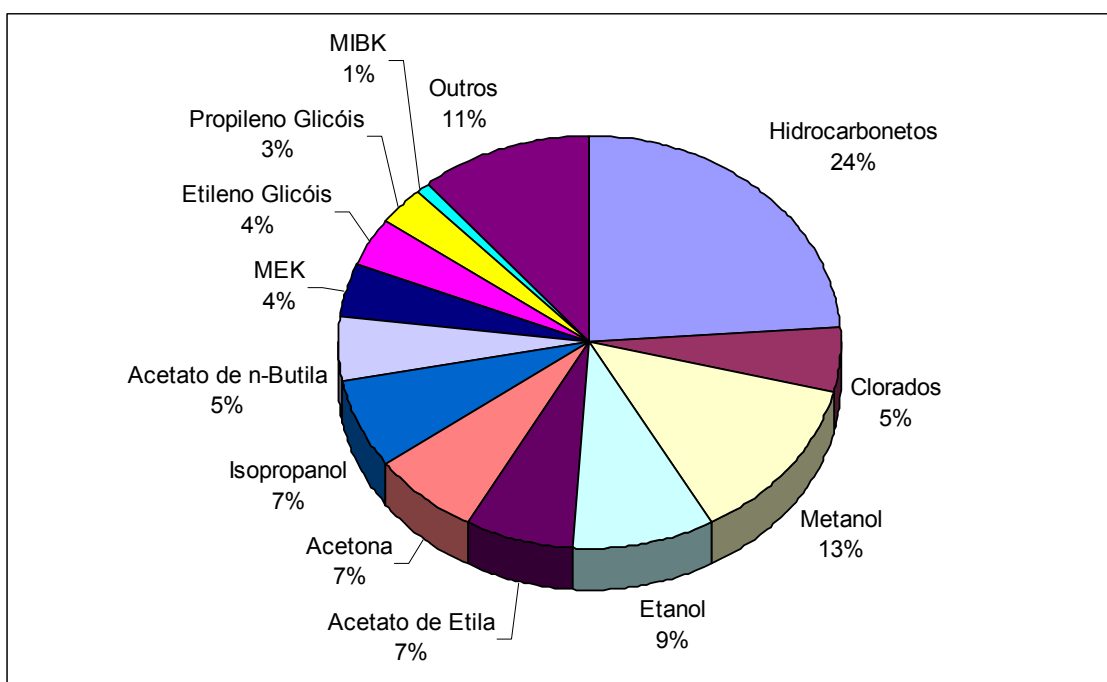
Pode-se observar que o mercado de tintas e vernizes absorve a maior parte dos solventes industriais com 31% de participação, em segundo lugar vem o setor farmacêutico junto com o mercado de processos químicos, com 10% de participação.

5.1.1 Consumo Mundial de Solventes

O gráfico 6 mostra que, em relação ao consumo de solventes por classe de produtos, os hidrocarbonetos têm a maior participação, com 24% deste consumo mundial, representando quase um quarto do mercado. De acordo

com a tabela 8, a Europa ainda é a região que mais consome solventes hidrocarbônicos, seguida por China, América do Norte e Japão. Em relação aos solventes oxigenados, o maior consumidor também é a Europa, seguida por América do Norte, China e Japão.

Gráfico 6: Consumo mundial no mercado de solventes por produto



Fonte: GARBELOTTO, 2007.

Tabela 8: Consumo Mundial de Solventes por Região

Consumo de Solventes por Região (milhares de toneladas)					
	Oxigenados	Hidrocarbônicos	Halogenados	Outros	Total
América do Norte	2.655	1.111	194	147	4.107
Europa	2.965	1.277	277	94	4.107
Japão	1.110	799	65	73	2.047
China	2.454	1.240	186	361	4.241
Total	9.184	4.427	722	675	14.502

Fonte: LINAK, 2006.

5.1.2 Principais Produtores Mundiais

Os principais produtores de solventes no mundo consistem nas maiores empresas petrolíferas, que produzem principalmente solventes hidrocarbônicos, e nas petroquímicas, que utilizam os insumos vindos das

refinarias de petróleo para produzir solventes oxigenados. Entre as maiores estão as seguintes empresas (LINAQ, 2006):

- **ExxonMobil:** maior petrolífera do mundo; produz solventes alifáticos e aromáticos em suas refinarias, além de álcool isopropílico (IPA) e metil etil cetona (MEK) a partir das olefinas.
- **Shell:** produz aromáticos e alifáticos em suas refinarias, assim como IPA, MEK, metil isobutil cetona (MIBK) e acetona.
- **Total:** é uma grande petrolífera francesa, produz solventes alifáticos e aromáticos em suas refinarias. (SRI Report, 2006).
- **Petrobras:** grande petrolífera brasileira; produz diversos tipos de solventes hidrocarbônicos, entre alifáticos e aromáticos. Comercializa, além destes derivados, biocombustíveis (biodiesel e etanol). Sua subsidiária de distribuição (Petrobras Distribuidora S.A. – BR) comercializa também, além dos solventes hidrocarbônicos tradicionais, acetatos, solventes hidrogenados e alcoóis.
- **Dow:** é a líder em solventes oxigenados no mundo. Produz éteres glicólicos, ésteres, glicóis, alcoóis, cetonas e também solventes clorados, nos quais também é líder mundial.
- **BASF:** é única por produzir tintas além de solventes, entre eles, glicóis, éteres glicólicos, ésteres e alcoóis, com destaque para o n-butanol. Também produz solventes diversos como tetrahidrofurano e n-metil pirrolidona.
- **Eastman:** é líder em éteres glicólicos nos EUA, também produz ésteres cetonas e alcoóis, com destaque para acetatos e um éster-álcool muito usado como coalescente, o TMB (trimetil pentenodiol isobutirato).
- **Rhodia:** fabrica dois tipos principais de solventes com base na sua tecnologia de poliamida: solventes oxigenados (acetona, ácido acético e derivados) e solventes dibásicos à base de éster, produzidos pela esterificação biácida com vários alcoóis.
- **Oxiteno:** produz solventes oxigenados, contribuindo com a evolução desta cadeia produtiva a partir de inovações na ampla linha de insumos e serviços que oferece ao setor.

- **INEOS:** produz, principalmente, etilenoglicóis, éteres glicólicos, acetona e clorados.
- **Celanese:** é o maior produtor mundial de ésteres acetatos, e também produz alcoóis e cetonas.

5.1.3 Principais Distribuidores Mundiais

Os distribuidores têm papel fundamental na cadeia do mercado de solventes, pois são eles que ligam os produtores e os consumidores, proporcionando uma entrega eficiente, segura e com a requerida variedade de volume por lote. Tipicamente, os distribuidores vendem às indústrias que consomem solventes, como tintas, vernizes, fármacos, adesivos, cosméticos, produtos de limpeza, etc., atendendo tanto aos grandes consumidores quanto aos pequenos e médios. As maiores distribuidoras de solventes na Europa e nos EUA são: Brenttag, Ashland, Univar e Chemcentral.

O mercado de distribuição de químicos movimenta aproximadamente 24 bilhões de euros por ano e conta com 1.120 distribuidoras associadas somente na Europa. Os principais desafios enfrentados pelas distribuidoras são a crescente internacionalização do mercado, regulamentações cada vez mais rígidas, flutuação de preços, entre outros (LINA, 2006).

5.2 Visão Geral do Mercado Nacional

O ritmo de crescimento do mercado total de solventes acompanha a evolução do PIB industrial do Brasil. Pequenas variações para mais e para menos se compensam. Acredita-se, contudo, na longa permanência dos solventes na atividade industrial, com especificações mais precisas. Os hidrocarbonetos tendem a apresentar margens de lucro estreitas, enquanto os sintéticos seguem dependendo das flutuações freqüentes do mercado mundial.

Os hidrocarbonetos, grupo mais conhecido de solventes e que são responsáveis pela maior parte das vendas no país, sofreram forte pressão ambiental que favoreceu o uso de produtos alifáticos em detrimento dos aromáticos. As questões ambientais e toxicológicas reduzem o mercado dos aromáticos e exigem alifáticos mais puros, isentos de enxofre e de

contaminações com aromáticos. O maior mercado para os hidrocarbonetos se situa nos setores de tintas e resinas, demandantes por alifáticos de qualidade superior, sem cheiro, nem cor.

Como os segmentos consumidores relatam incrementos contínuos de produção, tornam-se patentes as mudanças empreendidas para redução de perdas e a substituição desses solventes. Um grande exemplo é o setor de tintas, que há cerca de quinze anos iniciou um forte processo de reestruturação. Nesse processo, as linhas de base aquosa, que usam solventes sintéticos no lugar dos convencionais, ganharam mais espaço e popularidade entre os consumidores. Nos adesivos, verificou-se a evolução das linhas de *hot melt*⁴ e PSA⁵ (*pressure sensitive adhesives*), reduzindo o consumo de tolueno. Mesmo assim, não se acredita no banimento total do grupo, nem mesmo nas tintas, pois há formulações que, por enquanto, não podem evitar seu uso. Nos adesivos, ainda não há formulações totalmente isentas de tolueno, e os xilenos ainda têm mercado cativo na produção de tintas para repintura e agroquímicos.

Hoje no mercado, não existe mais uma tendência firme para a eliminação total dos hidrocarbonetos, como havia há alguns anos, mas o solvente precisa ser melhor trabalhado. Observa-se que a indústria de tintas buscou melhor relação custo/desempenho para seus produtos, recorrendo a resinas mais sofisticadas, que requerem formulações tecnicamente mais avançadas. Os solventes precisam acompanhar a necessidade dos clientes, tanto em desempenho, quanto em proteção ambiental e toxicológica de acordo com a pressão ambiental sofrida pela legislação, banindo aromáticos e oferecendo alifáticos cada vez mais puros. O avanço das formulações favorece também o uso de sistemas solventes (misturas sob medida), em lugar dos produtos isolados.

Estima-se que seja o tolueno o alvo cada vez mais freqüente de substituições, como ocorreu com o benzeno no passado. O maior problema desse solvente hidrocarbônico é de saúde ocupacional, pois é farta a

⁴ Adesivos termoplásticos, 100% sólidos, aplicados a quente e curados após resfriamento (3M, 2009).

⁵ Adesivos sensíveis à pressão, muito usados em etiquetas e fitas adesivas (A&S, 2009).

apresentação de casos de dependência química desenvolvida por trabalhadores que tiveram contato com o aromático, bem como casos de leucopenia (redução no número de leucócitos no sangue). Os preços do tolueno estão caindo significativamente e, ao que tudo indica, em um futuro próximo, será a vez do xileno sofrer o mesmo processo (PETROBRAS, 2008).

Em 1998, a BR lançou a linha Solbrax ECO de solventes hidrogenados especiais, caracterizada por apresentar baixa toxicidade, baixo odor e grande segurança de manuseio, de forma a complementar a linha de produtos convencionais. A linha dita ecológica é composta por seis itens, voltados principalmente para lavagem a seco, antiespumantes, desengraxantes, tintas e vernizes, com boa aceitação de mercado. Em 2001, a linha Solbrax ECO apresentou crescimento de vendas de 90% em relação ao ano anterior. Os sistemas que vêm sendo apresentados como substitutos para os solventes devem continuar apresentando pequena participação de mercado nos próximos anos, por causa dos custos envolvidos.

O ataque ao grupo dos hidrocarbonetos trouxe benefício imediato para os solventes sintéticos, cuja demanda já registra crescimento há anos. Estudos de mercado indicam que os solventes oxigenados já superaram em vendas os hidrocarbonetos nos Estados Unidos e na Europa, como pode ser observado na tabela 8 através do consumo de hidrocarbonetos e oxigenados.

De acordo com estimativas feitas pela ANP, a produção anual de solventes derivados do petróleo no Brasil ainda está mais voltada para os aromáticos, como pode ser visto nas tabelas a seguir:

Tabela 9: Produção anual de Solventes Derivados do Petróleo em 2008

Solvente	Produção Anual 2008(m3)	%
Benzeno	784.435	45,6
Tolueno	255.930	14,9
Xileno	164.803	9,6
Aguarrás	148.855	8,7
Solventes Alifáticos	88.092	5,1
Outros	278.144	16,2
Total	1.720.259	100,0

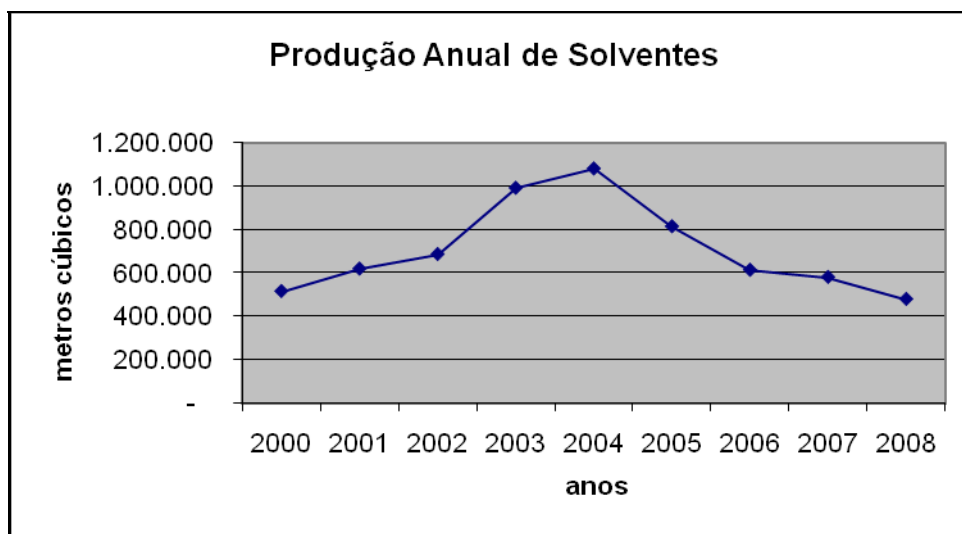
Fonte: ANP, 2008

Tabela 10: Produção Mensal de Solventes derivados do petróleo de 2000 a 2008 (m³)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	VARIAÇÃO DO ACUMULADO NO ANO 2008 / 2007 (%)	VARIAÇÃO DO ACUMULADO NO ANO 2008 / 2000 (%)
Janeiro	16.666	43.458	57.718	61.311	97.477	72.126	49.318	56.319	46.948	-16,6	182
Fevereiro	29.882	50.389	50.148	89.538	77.525	63.986	48.797	40.339	49.632	-0,1	107
Março	32.539	55.863	62.297	83.907	92.878	81.626	56.488	50.849	42.222	-5,9	75,5
Abril	51.681	52.721	53.708	76.273	100.230	83.792	51.003	53.688	47.943	-7,2	42,8
Maió	48.358	52.494	62.766	86.138	96.117	67.647	55.038	53.300	43.315	-9,6	28,4
Junho	40.878	59.871	61.080	78.183	91.722	79.134	59.755	51.828	44.570	-10,3	24,8
Julho	50.620	44.105	63.152	91.970	98.565	83.314	55.084	47.123	34.648	-12,5	14,3
Agosto	44.299	61.586	51.949	91.854	91.018	73.139	39.158	45.505	36.731	-13,3	9,9
Setembro	47.449	56.756	51.396	83.330	91.748	58.089	39.953	48.299	32.906	-15,3	4,6
Outubro	53.604	50.984	54.990	70.684	101.655	69.743	56.749	46.931	46.187	-14,0	2,2
Novembro	43.179	41.199	54.546	78.769	84.950	29.270	49.773	45.324	21.872	-17,2	-2,6
Dezembro	55.481	48.668	61.579	98.815	56.293	51.467	51.445	40.185	31.251	-17,5	-7,1
Total do Ano	514.635	618.094	685.329	990.771	1.080.176	813.331	612.561	579.688	478.226		

Fonte: ANP, 2008

Gráfico 7: Produção Anual de Solventes Derivados do Petróleo no Brasil



Dados atualizados em 30 de outubro de 2008 através das fontes: Ipiranga, Manguinhos, Petrobras, Refap e Univen.

Fonte: ANP, 2008

5.2.1 Distribuição Nacional

Como já foi mencionado, distribuidor é o elo indispensável entre os produtores e as indústrias consumidoras. São empresas que contam com grandes parques de armazenamento e sofisticados sistemas de logística e distribuição. No Brasil, sua relevância assenta-se, sobretudo, no fato de que são agentes habilitados a atender, indistintamente, os pequenos, médios e grandes consumidores nas mais diferentes regiões do país. Também é importante salientar que o distribuidor exerce o papel de agente facilitador da fiscalização do mercado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo), pois consolida os dados de comercialização e distribuição.

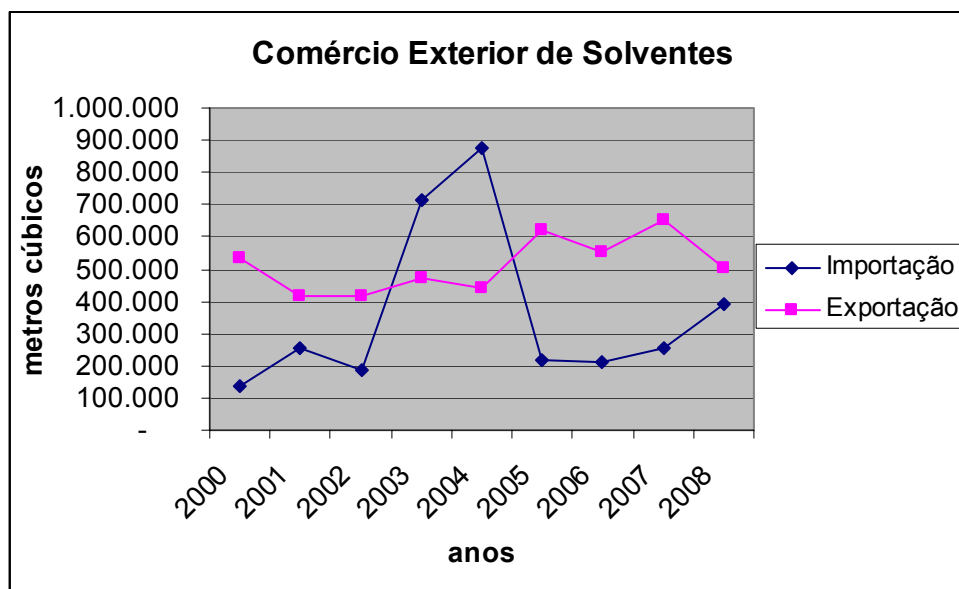
5.2.2 Comércio Exterior

É sujeito à autorização da ANP o exercício das atividades de importação e exportação de petróleo, gasolinas, óleo diesel, naftas, óleo combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene de aviação (QAV), outros querosenes, solventes, asfaltos e lubrificantes.

A seguir é apresentada a evolução do comércio exterior de solventes, mostrando que o balanço entre importação e exportação de solventes nos

últimos 3 anos é altamente positivo, tendo em vista que o Brasil exporta mais do que importa.

Gráfico 8 - Comércio Exterior de Solventes Derivados do Petróleo



Dados: incluem hexano comercial (código NCM 27101110), aguarrás mineral (27101130), benzeno (29022000), tolueno (29023000), mistura de isômeros do xileno (29024400), outros solventes e diluentes orgânicos compostos (38140000), mistura de alquibenzenos (38170010), hidrocarbonetos acíclicos saturados (29011000), outros querosenes (27101919) e outras naftas (27101149) - neste caso, apenas quando o produto não tem como origem a Argélia ou Nigéria.

Fonte: ANP, 2008

5.3 Tendências do Mercado de Solventes

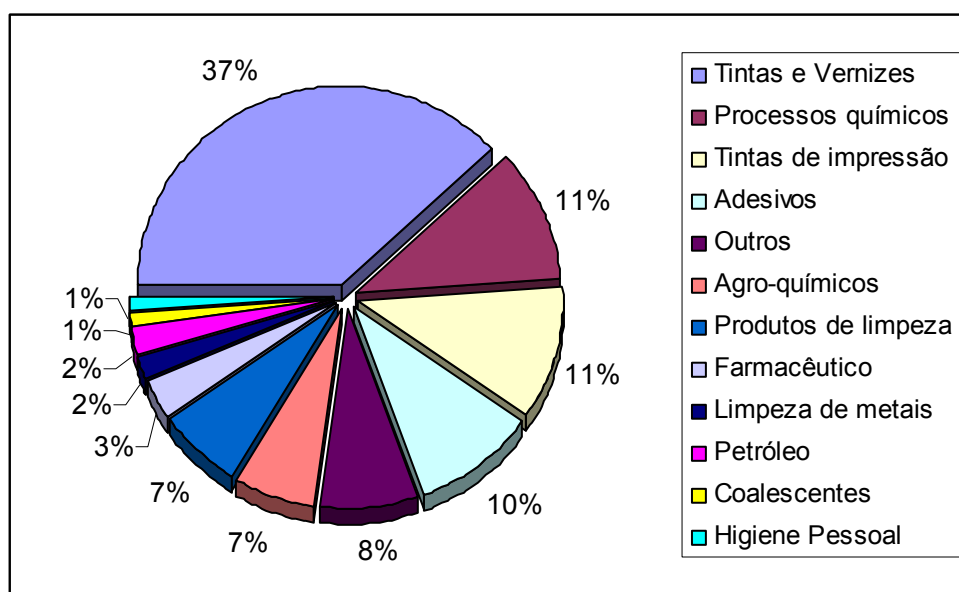
No longo prazo, a tendência mundial é eliminar o uso de solventes derivados de petróleo (alifáticos e aromáticos), devido a problemas causados à saúde e ao meio-ambiente e a pressão da legislação, mas as dificuldades econômicas pelas quais vem passando os países da América Latina têm prejudicado o desenvolvimento de alternativas que venham a acrescentar custos aos produtos finais ou ao seu processo de aplicação.

Isso faz com que os solventes usados sejam aqueles que atendam às necessidades técnicas e às determinações legais de cada localidade. As preocupações ambientais estão cada vez mais presentes, fazendo com que os produtos menos agressivos ao meio ambiente tenham a preferência dos

formuladores, desde que isto não inviabilize economicamente os produtos formulados. Daí o crescimento do consumo dos solventes hidrocarbônicos convencionais é proporcional ao crescimento dos setores industriais envolvidos na sua utilização. No caso dos solventes oxigenados, de menor toxidez e que proporcionem uma maior concentração de sólidos, existe uma perspectiva de consumo superior aos solventes hidrocarbônicos. As mudanças de tecnologia provenientes de novas necessidades ambientais, caso não sejam compulsórias, terão lentidão no seu desenvolvimento.

Existe uma tendência de alongar a vida útil dos solventes convencionais, desde que haja redução na concentração de compostos potencialmente poluidores e, conseqüentemente, nos níveis de toxidez. A tendência é a diminuição da utilização de solventes e a migração para outras tecnologias, havendo, porém, fatores climáticos, econômicos, legais e conjunturais que farão com que a aplicação dessas tecnologias seja retardada.

Gráfico 9: Principais mercados finais na América Latina dos solventes industriais



Fonte: GARBELOTTO, 2007.

Dentre estes mercados, o de tintas merece destaque, por ter sido o mercado pioneiro no uso dos solventes e por ser até hoje o seu maior consumidor, seja como tinta, verniz, tinta de impressão, removedor de tintas, thinners, etc.

Contudo, na América Latina, o perfil de consumo sofre outra distribuição, em função de alguns mercados não serem tão desenvolvidos. No mercado farmacêutico, por exemplo, a funcionalidade dos solventes é usada, principalmente, no processamento de ativos e a indústria farmacêutica na região ainda manipula, predominantemente, ativos importados.

5.4 Tintas e vernizes

O mercado de tintas e vernizes na Europa, Estados Unidos e Japão são mercados maduros que crescem a taxas 2% ao ano e estão vinculados ao desenvolvimento da economia de cada região. Em regiões menos industrializadas, o crescimento do mercado é em torno de 6% ao ano (LINAQ, 2006).

5.4.1 Consumo do setor

O consumo mundial de tintas e vernizes em 2007 é estimado em torno de 7 milhões de toneladas (LINAQ, 2006).

Os fabricantes de tintas no Brasil contam com 17 mil empregados diretos, o faturamento total em 2007 foi de US\$ 2,44 bilhões e o volume produzido foi de 1, 045 milhões de litros (ABRAFATI, 2009).

A segmentação deste mercado é da seguinte forma:

- Tinta imobiliária: representam cerca de 77% do volume total e 59% a 62% do faturamento
- Tinta para indústria automotiva (montadoras): 3,5% a 4,5% do volume e 6% a 7,5% do faturamento
- Tinta para indústria em geral (eletrodomésticos, móveis, autopeças etc.): 15% do volume e 23% a 25% do faturamento
- Tinta para repintura automotiva: 4% a 4,5% do volume e 9% a 10% do faturamento.

A estimativa da quantidade de solvente utilizado em um determinado mercado é bastante difícil. Os produtores de solventes não são totalmente

claros se são levados em consideração produtos desde volumes consideráveis até volumes frequentemente vendidos em menores quantidades para formuladores de revestimentos através de distribuidores. As estimativas de solventes utilizados para indústria nos principais mercados no mundo são as seguintes:

Tabela 11: Consumo de Solventes na Indústria de Tintas e Vernizes por Região

Consumo de Solventes na Indústria de Tintas e Vernizes por Região - 2006 (milhares de toneladas)				
Solvente	América do Norte	Europa	Japão	China
Aromáticos				
Tolueno	180	156	170	126
Xilenos	195	138	140	255
Mistos	100	110	100	100
Alifáticos	210	400	86	200
Cetonas				
MEK	113	121	43	125
MIBK	41	42	28	18
Acetona	160	276	20	138
Outros	3	na	11	na
Glicóis e Éteres Glicólicos				
Etileno Glicóis	48	48	7	12
Propileno Glicóis	18	25	0	4
Éteres Glicólicos série E	174	111	30	na
Éteres Glicólicos série P	89	146	17	na
Alcoóis				
Metanol	55	50	20	na
Etanol	93	99	18	na
Isopropanol	200	150	38	na
n-Propanol	5	5	5	na
Amil	2	3	na	na
n-Butanol	58	75	33	75
Isobutanol	5	27	23	5
Ésteres				
Acetato de Metila	na	13	na	na
Acetato de Etila	79	109	50	78
Acetato de Butila	105	267	29	250
Acetato de Isobutila	23	23	10	na
Acetato de Isopropila	4	1	na	na
Acetato de n-Propila	4	1	4	na
Outros				
DMF	2	na	na	250
NMP	10	3	na	na
Outros Solventes	100	100	30	300
Total	2.076	2.499	912	1.936

Fonte: LINAK, 2006.

Em relação ao crescimento do consumo nacional de tintas e vernizes, a tabela 12 a seguir apresenta os valores de 2002 a 2007. Pode-se observar que neste período o consumo cresceu 18 %, o faturamento 67 % e as exportações cresceram 250 %.

Tabela 12: Evolução Constante de Demanda Nacional - Tintas e Vernizes

EVOLUÇÃO CONSTANTE DE DEMANDA						
Ano	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Consumo de tintas e vernizes em milhões de galões	297	292	310	319	330	351
Faturamento setorial em US\$ bilhões	1,65	1,53	1,75	2,04	2,34	2,76
Importações em US\$ milhões	124.836	111.964	132.976	134.103	139.014	165.534
Exportações em US\$ milhões	56.425	69.049	93.291	106.765	119.570	141.802
Empregos diretos	16.303	15.885	16.284	16.600	16.933	17.700

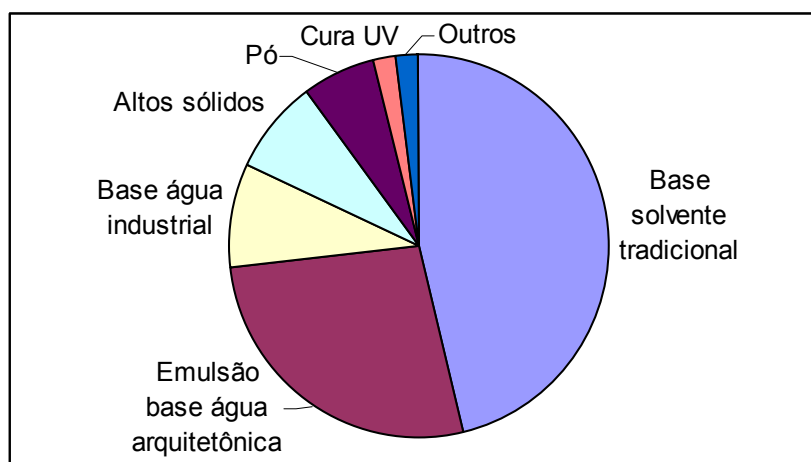
Fonte: SITIVESP, 2008

5.5 Novas Tecnologias em Solventes

Na década de 70, grande parte das tintas que eram produzidas possuíam tecnologia de base solvente, com baixos sólidos e as tintas base água estavam limitadamente presentes no segmento arquitetônico. Somente no final desta década, o rigor das legislações para diminuição do VOC (ler capítulo 3) nas operações industriais, a necessidade de conservação da energia e o aumento dos custos dos solventes começaram a favorecer a entrada de novas tecnologias como (GARBELOTTO, 2007):

- Base água (emulsões termocuradas, dispersões coloidais e solúveis em água);
- Altos sólidos;
- Sistemas bicomponentes;
- Tintas em pó;
- Cura UV.

Figura 10: Perfil Indicativo das tecnologias presentes no mercado de tintas



Fonte: GARBELOTTO, 2007.

O desenvolvimento destas tecnologias aumentou na década de 90, quando o Protocolo de Montreal e o Clean Air Act tiveram aceitação internacional.

A tinta base solvente ainda é a tecnologia mais utilizada por apresentar melhor relação custo X desempenho, acredita-se que as legislações de controle de poluição do ar nos próximos cinco anos favorecerão o crescimento de outras tecnologias como alto sólidos, cura UV e base água.

Nos EUA e Europa, as empresas produtoras de tintas estão em movimento de consolidação. Em outras regiões do mundo, pequenos e médios fabricantes, ainda apresentam uma parcela expressiva, por exemplo, na Ásia 60% do mercado são dos pequenos a médios, enquanto na Europa e EUA são respectivamente, 20% e 35% (GARBELOTTO, 2007).

5.5.1 Inovações Tecnológicas

As principais tecnologias que estão despontando nos dias atuais no mercado de solventes visam, principalmente, diminuir o teor de solventes que agredem o meio ambiente e a saúde em produtos como tintas, vernizes, adesivos, etc.

Entre essas tecnologias, pode-se destacar a substituição de solventes, a cura por UV, sistemas à base d'água e alto teor de sólidos. O presente trabalho está baseado na substituição de solventes aromáticos por solventes verdes nas

aplicações do segmento de tintas e vernizes. A seguir são apresentados os conceitos dessas novas tecnologias.

5.5.2 Tecnologia de cura de resinas por Ultra Violeta (UV) ou por feixe de elétrons (EB)

Historicamente, até o início dos anos 60 a tecnologia UV/EB era um estudo estritamente acadêmico. As primeiras aplicações tiveram início devido à necessidade da redução no consumo de energia, na área de revestimentos para madeira e seus derivados, com a utilização de resina de poliéster insaturado diluída em monômero de estireno, curada por luz UV. Contudo, a aplicação comercial desta tecnologia no país apresentou um crescimento de mercado muito lento até o início dos anos 90, quando então passaram a estar mais acessíveis, tanto matérias-primas como equipamentos, e informações necessárias para a utilização racional da mesma.

Desde o início de sua utilização, a tecnologia de cura por radiação tem apresentado relevante crescimento mundial. A cura de tintas, vernizes, adesivos e revestimentos consistem na maior aplicação comercial da radiação no Brasil. Hoje em dia, este processo é utilizado em segmentos bem definidos como o revestimento de madeira e seus derivados, artes gráficas, componentes eletro-eletrônicos e adesivos. Este crescimento contínuo de mercado é consequência das diversas vantagens apresentadas pela cura por ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB), quando estas técnicas são comparadas aos processos convencionais de cura pelo calor, por catálise ou por oxidação. As principais vantagens estão nas propriedades intrínsecas dos revestimentos obtidos através da cura por UV/EB, como alto brilho, elevada resistência mecânica e química, baixo consumo de energia, alta produtividade, redução ou eliminação da emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) e cura em temperaturas baixas.

A importância de tintas de baixo sólidos com alto VOC está diminuindo devido aos altos níveis de contaminantes emitidos para o meio ambiente. Com o crescimento da pressão para reduzir VOC das formulações, os revestimentos curados por UV e EB tem sido de grande importância para o mercado. Novas tecnologias estão surgindo, como novas matérias primas, formulações e

equipamentos de cura e novos desafios estão em desenvolvimento a cada dia, em função das necessidades das novas aplicações em revestimentos, tintas de impressão, adesivos, eletrônicos, etc.

Dentre os benefícios da tecnologia UV/EB estão: rápida velocidade de cura, baixo VOC, 100% sólidos, excelentes propriedades físicas e químicas do filme curado.

O mercado mundial de tintas tem previsão de crescimento médio de 3% ao ano. Neste contexto, as tintas curáveis por UV/EB apresentam taxas mais elevadas, ao redor de 10-12% ao ano, com alguns segmentos de mercado podendo atingir crescimento anual entre 25% e 30%. Do volume total de materiais curados por radiação, 90 a 95% são curados por luz UV enquanto que o restante é produzido utilizando tecnologia EB. A tecnologia de cura por feixe de elétrons apresenta várias vantagens como ser inodora e permitir a cura de sistemas pigmentados em altas camadas, bem como consumir menos energia que a cura térmica. Porém, os custos de investimento e manutenção são muito mais elevados, ficando seu uso limitado às aplicações nos casos em que as propriedades de cura devam sempre estar constantes (CAMPOS, 2006).

Durante os últimos anos, vários avanços na química de cura UV/EB e nos equipamentos permitiram a ampliação do campo de aplicações bem como o uso mais seguro da tecnologia. A seguir estão alguns entre os mais importantes (CAMPOS, 2006):

- Fotoiniciadores que promovem cura mais rápida e em profundidade com baixo índice de amarelecimento ou muito reduzida, baixa toxicidade, baixa migração, baixo odor;
- Fontes de luz UV de melhor produtividade que possibilitam emissão espectral mais direcionada;
- Oligômeros e monômeros menos irritantes;
- Oligômeros e monômeros de baixa viscosidade;
- Desenvolvimento de tintas flexográficas para uso em impressoras flexo banda larga;
- Evolução da tecnologia de produção das lâmpadas UV de maior voltagem, incluindo maior confiabilidade, melhor controle de calor e

maior durabilidade. Combinações de lâmpadas de diferentes espectros de comprimentos de ondas.

- Desenvolvimentos de equipamentos de cura tridimensionais.
- Desenvolvimento de novos radiômetros para monitoramento da dosagem e irradiância da Luz UV.
- Desenvolvimentos de retardantes de chama para aplicações em revestimentos UV para madeira.

Tabela 13: Benefícios e Desafios da tecnologia UV

Benefícios	Desafios
Maior produtividade, economia de espaço, eliminação de componentes orgânicos voláteis, uso de energia limpa.	Ampliar o nível de informações sobre o uso correto da tecnologia e sobre o manuseio seguro dos componentes e dos equipamentos, criando consistentes multiplicadores de opinião.
Formulações com praticamente 100% de sólidos.	Prosseguir as pesquisas para a obtenção de oligômeros e monômeros com viscosidades cada vez menores, evitando o uso de solventes.
Possibilidade de uso sobre diferentes substratos.	Desenvolver formulações com maior aderência a substratos considerados “difíceis”, como as poliolefinas e metais.
Cura completa.	Integração entre fabricantes de matérias-primas, tintas de impressão, convertedores e equipamentos, para o desenvolvimento de processos para aplicação em embalagens flexíveis.
Toxicidade reduzida.	Prosseguir trabalhos de aprovação para uso em contato direto com alimentos.
Cura de camadas mais espessas (inclusive pigmentados), aumento de velocidade, redução de extraíveis.	Contínuo desenvolvimento no campo dos fotoiniciadores e das lâmpadas, redução no custo dos equipamentos de cura por EB.

Fonte: CAMPOS, 2006

5.5.2.1 Considerações sobre a Tecnologia UV

Por se tratar de uma tecnologia que envolve maior número de variáveis tanto na formulação quanto na aplicação, a cura por radiação exige maior reflexão e aprofundamento técnico quando comparada às tecnologias convencionais.

A simplicidade e rapidez da cura não traduzem a complexidade em se reunir os oligômeros, monômeros, fotoiniciadores e aditivos mais adequados às lâmpadas, à velocidade dimensionada para a linha, à cor do revestimento (no

caso de pigmentados), à espessura e, principalmente, às propriedades de resistência química e mecânica esperada.

A grande evolução da tecnologia nos últimos cinco anos, com a introdução de novas matérias-primas e sistemas de cura, contribuiu para o aumento do desconhecimento dos usuários na exploração de todos os benefícios proporcionados pela cura por radiação.

O maior desafio daqueles que acreditam nestes benefícios começa pela preparação técnica dos formuladores e usuários, sem a qual continuaremos a assistir o aproveitamento parcial de seu potencial ou a propagação de informações incorretas, tipicamente produto de experiência prática sem fundamento conceitual.

Com as legislações sobre meio ambiente e segurança cada vez mais rígidas, principalmente para os produtos de exportação, os formuladores brasileiros precisam estar preparados para investir em novas tecnologias que serão exigidas pelos usuários finais, implementando a qualidade e credibilidade da cura por radiação dos produtos brasileiros (CAMPOS, 2006).

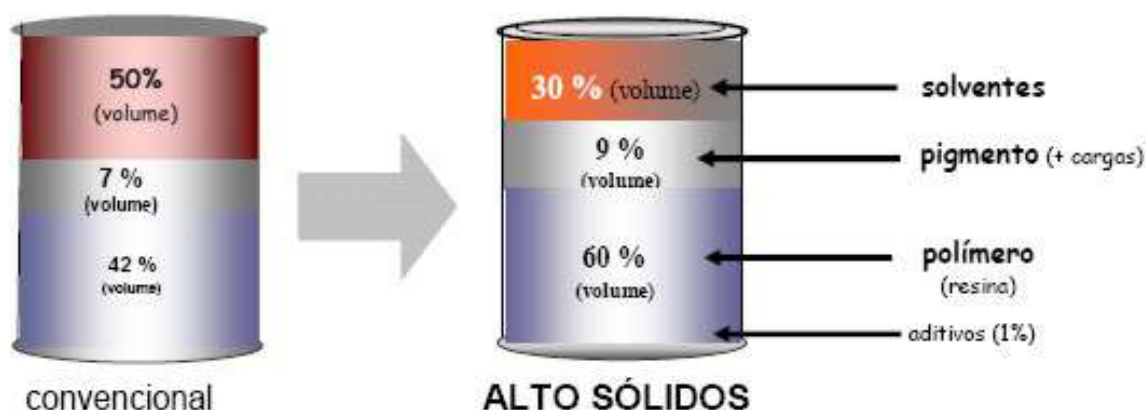
5.5.3 Tecnologia de Altos Sólidos

O futuro da tecnologia de altos sólidos no mercado vernizes é bastante promissor. Isto porque os produtos de altos sólidos estão em conformidade com a legislação de VOC's, podem ser de fácil aplicação e apresentar excelentes resultados.

O atual desenvolvimento dos polímeros permite formular tintas com elevado teor de não-voláteis – são as chamadas tintas de Alto-Sólidos (*“High Solids”*).

O diagrama abaixo apresenta uma comparação entre duas formulações: na esquerda uma tinta convencional e na direita uma tinta de alto-sólidos (HS).

Figura 11: Percentagem dos Componentes nas Formulações (convencional/ alto-sólidos)



Fonte: HOCH, [2006?]⁶.

Estas tintas são possíveis graças ao desenvolvimento de polímeros de baixa viscosidade e que assim permitem formular tintas com alta concentração de sólidos, mas com viscosidade semelhante a uma tinta convencional.

As vantagens mais imediatas são: primeiramente a redução na emissão de solventes para a atmosfera e, segundo, maior espessura de filme por demão. Como consequência, tem-se a redução do custo, tanto pela menor perda de solventes quanto pela maior eficiência na pintura, pois a espessura por demão pode chegar ao dobro de uma tinta convencional. Esta é uma tendência crescente na “pintura em linha”, isto é, na pintura de equipamentos e máquinas em linha de produção (*shop painting*). Tintas de cura em estufa se prestam muito bem para este tipo produto (HOCH, [2006?]⁶).

Na pintura de estruturas no campo, também estão sendo utilizadas tintas HS pelas vantagens de economia e alto desempenho da pintura, principalmente. Há, entretanto um aspecto importante a observar: facilmente se confundem as tintas HS com tintas que permitem aplicação de camada com alta espessura. Estas últimas são na verdade formulações convencionais às

⁶ Representado conforme norma NBR 6023 da ABNT para data provável.

quais foram acrescentadas cargas inorgânicas (talcos, caulins e sílicas) de forma a torná-las altamente tixotrópicas (falso corpo) e assim permitir uma demão de 60 ou mais micrometros de espessura. Essas tintas assim formuladas tornam-se muito abrasivas, devido às cargas, gerando um desgaste prematuro dos equipamentos de pulverização. Também necessitam de agitação constante durante a aplicação, pois não só as cargas tendem a sedimentar, como a exagerada tixotropia precisa ser quebrada para que tenha fluidez necessária à aplicação (HOCH, [2006?]).

5.5.4 Revestimentos à base de água

O processo de pintura à base da água é altamente favorável ao meio ambiente. Após realizar estudos profundos e de obter contínuos aperfeiçoamentos, a indústria atingiu ótimos níveis de tecnologia aplicada à pintura.

No processo à base de água, a água substitui o solvente orgânico como meio de transporte. A resina e o pigmento continuam os mesmos. O processo em si, porém, é mais delicado.

Como os solventes orgânicos são prejudiciais ao meio ambiente, a tendência hoje é diminuir o seu uso. Com a pintura à base de água, a poluição é reduzida em 75 por cento. Os outros 25 por cento ainda continuam principalmente por conta do verniz formado por coalescentes à base de compostos orgânicos.

Como a cor é obtida por um pigmento sem brilho, usa-se o verniz para dar brilho e proteger a pintura contra o envelhecimento provocado por raios infravermelhos e ultravioletas.

O processo de pintura à base de água exige equipamentos e cuidados especiais com a limpeza para se evitar a contaminação. A água usada no processo, por ser desmineralizada, é altamente corrosiva. Por isso, os dutos precisam ser de aço inoxidável. Não sendo volátil como um solvente normal, a água sofre aquecimento em estufas intermediárias até evaporar (o solvente evapora sozinho).

A pintura pode ter certa flexibilidade, mas fica bastante reduzida se projetada apenas para um produto.

Na linha de pintura, autômatos executam o trabalho mais preciso. Por meio de turbinas de alta rotação, eles aplicam a tinta eletrostaticamente. Com a carroçaria aterrada, formam-se nela linhas de campo eletrostáticas. A tinta é esborrifada por meio da alta rotação das turbinas em minúsculas partículas que, polarizadas, são lançadas sobre a carroçaria.

Esse processo é bastante preciso, permitindo um *overspray* (ou material perdido) de mais ou menos 8 por cento. Convém salientar que num processo manual ou convencional o *overspray* atinge até 50 por cento. A uniformidade na aplicação da tinta se consegue pelo fato de as linhas de campo se formarem ali onde a carroçaria não tem a sua superfície coberta com tinta (GABERLOTTO, 2007).

6 SUBSTITUIÇÕES DE SOLVENTES

Para buscar novos sistemas de solventes é preciso, primeiramente, levantar as propriedades do solvente usado que são relevantes para o desempenho dele na aplicação. A partir destes dados, podem-se buscar solventes ambientalmente mais limpos, que possuam características semelhantes, ou propor misturas que alcancem essas propriedades.

6.1 Propriedades Relevantes

Em geral, os solventes devem apresentar alguns requisitos básicos: devem ser incolores; voláteis; sem formação de resíduos; boa resistência química; quimicamente inertes; propriedades físicas constantes; inodoros ou de odor fraco ou agradável; baixo teor de água (anidro); baixa toxicidade; biodegradabilidade (GARBELOTTO, 2007, p.20).

O solvente substituto deve apresentar algumas características de desempenho que tornem viáveis sua aplicação, como: viscosidade, toxicidade (TLV), segurança (LIE e LSE), taxa de evaporação e poder de solvência, MIR (baixo teor de VOC's), além do fator econômico.

Devido ao grau de complexidade das interações químicas e físico-químicas entre os diversos compostos presentes nas tintas, não é possível analisar cada característica de desempenho levando em conta todas as variáveis envolvidas. Por isso, as propriedades que serão levadas em consideração serão apenas o poder de solvência (parâmetros de Hansen), a taxa de evaporação, o teor de VOC's e o fator econômico.

Em relação às resinas, serão utilizados os parâmetros de solubilidade de Hansen característicos de cada resina e também serão levados em consideração as suas aplicações e os tipos de solventes normalmente utilizados.

Neste trabalho, como já dito anteriormente, o foco está na substituição dos solventes aromáticos, com aplicação na indústria de tintas e vernizes, por solventes menos agressivos à saúde e ao meio ambiente. Visto isso, as tabelas

14, 15 e 16 apresentam as propriedades desses solventes que contribuem para suas características de desempenho.

- Tolueno:

Tabela 14: Propriedades do Tolueno

Características	Valor Típico			Unidade
	δd	δp	δh	
Parâmetros de Hansen	18,0	1,4	2,0	MPa ^{1/2}
Taxa de Evaporação (AcBut=1)	2,0			-
MIR	3,97			g O ₃ /g VOC
Preço	970			US\$/t

Fonte: BARTON, 1991; CENPES, 2006; EUA, 2008; PLATTS, 2008.

- Xileno:

Tabela 15: Propriedades do Xileno

Características	Valor Típico			Unidade
	δd	δp	δh	
Parâmetros de Hansen	17,8	1,0	3,1	MPa ^{1/2}
Taxa de Evaporação (AcBut=1)	0,77			-
MIR	10,61			g O ₃ /g VOC
Preço	1060			US\$/t

Fonte: BARTON, 1991; CENPES, 2006; EUA, 2008; PLATTS, 2008.

- AB-9:

Tabela 16: Propriedades do AB-9

Características	Valor Típico			Unidade
	δd	δp	δh	
Parâmetros de Hansen	16,1	3,7	0,7	MPa ^{1/2}
Taxa de Evaporação (AcBut=1)	0,30			-
MIR	7,18			g O ₃ /g VOC
Preço	1100 ¹			US\$/t

¹ O preço do solvente AB-9 foi estimado a partir dos preços de xileno e tolueno

Fonte: BARTON, 1991; CENPES, 2006; EUA, 2008; PLATTS, 2008.

6.2 Metodologia de Formulação

Visto as características dos aromáticos apresentadas, aplica-se uma metodologia baseada no poder de solvência com o objetivo de propor substitutos para esses aromáticos, mantendo um desempenho satisfatório.

Geralmente não é possível prever as propriedades da tinta, devido à complexidade de várias interações entre seus componentes. Porém é possível obter bons resultados através de cálculos de formulação dos solventes em relação a um determinado tipo de resina, fornecendo uma boa simplificação do problema de formulação da tinta. Essas modificações nas propriedades podem ser estimadas com a mudança da composição do solvente.

Para a simulação dessas formulações baseadas nas propriedades importantes de desempenho descritas acima, é importante analisar o comportamento de alguns tipos de resina do mercado de tintas e vernizes diante dos diversos solventes para que se estabeleça a solubilidade do polímero e a miscibilidade da formulação.

A seguir está apresentada a metodologia para a formulação de sistemas solventes para tintas.

6.2.1 Levantamento de dados

O levantamento de dados foi feito através da determinação dos parâmetros de Hansen e dos raios das superfícies de solubilidade das resinas, assim como os parâmetros de solubilidade dos solventes, tendo sido todos obtidos em MPa^{1/2}. Os dados foram coletados de Barton (1991).

Também foram levantados dados sobre taxa de evaporação (CENPES, 2006) e o índice de reatividade (MIR) dos solventes (EUA, 2008). Os preços dos compostos analisados foram retirados das bases de dados do ICIS PRICING (2008) e do PLATTS (2008) e estão compilados no Anexo G.

6.2.2 Pré-seleção dos solventes

A partir da lista de solventes que foi levantada, é feita uma seleção dos solventes que possuem valor de MIR mais baixos e taxas de evaporação

coerentes com a formulação original, de acordo com a definição dessas propriedades expostas nos capítulos 3 e 2, respectivamente.

Baseado na legislação americana que trata sobre a emissão de VOC's, apresentada no capítulo 3 deste trabalho, os valores de MIR dos compostos escolhidos para entrar nas formulações como substitutos deverão ser os menores possíveis, de modo que os valores finais de reatividade dos sistemas solventes não ultrapassem os limites desta legislação. Assim, pode-se garantir que o sistema solvente substituto seja um solvente verde, já que estar dentro dos limites desta legislação, que é a mais condizente com as tendências ambientais no mundo, lhe dá a credibilidade necessária.

A taxa de evaporação do sistema solvente substituto deve manter aproximadamente o mesmo balanço de solventes leves, médios e pesados do sistema original, desta maneira pode-se garantir que o sistema solvente acelere a velocidade de secagem sem prejudicar a formação perfeita do filme (GARBELOTTO, 2007).

Com isso, pretende-se reduzir o universo de possibilidades na escolha dos solventes substitutos no momento em que for feita a formulação de sistemas solventes baseados em parâmetros de solubilidade.

6.2.3 Formulação de sistemas solventes

As propostas de substituição de solventes são baseadas em formulações já existentes no mercado de tintas e vernizes. Assim, a partir de formulações de sistemas solventes apresentadas por Garbelotto (2007) e por Linak (2006), são analisadas as possíveis substituições do conteúdo de aromáticos dos mesmos por solventes menos agressivos, mantendo propriedades semelhantes para uma determinada aplicação.

Para prever a solubilidade de uma resina em um sistema solvente é usado o cálculo com os parâmetros de Hansen de misturas apresentado no capítulo 2 deste trabalho. Uma série de cálculos usando uma planilha do programa Microsoft Excel foi desenvolvida para descobrir rapidamente se a mistura solubiliza a resina. Tal arquivo encontra-se gravado em CD-ROM, disponibilizado no Anexo H.

Esse método está exemplificado na situação descrita abaixo, onde uma resina do tipo melamina é solubilizada em uma mistura de acetato de butila, acetato de etilglicol e xileno. Entra-se com os parâmetros de Hansen de cada componente, o percentual em massa na mistura e os parâmetros da resina. O resultado sai na terceira tabela, indicando a distância D entre o centro da esfera de solubilidade da resina e o ponto relativo à mistura de solventes, como descrito no capítulo 2. A distância normalizada D/R , onde R é o raio da esfera de solubilidade, indica se a resina é solúvel ou não. Se D/R for menor que 1,00 (um), há compatibilidade entre o sistema solvente e a resina, em caso contrário, não há.

Tabela 17: Simulação de Formulação de Sistemas Solventes

Solventes	d	p	h	% m/m
Acetato de Butila	15,8	3,7	6,3	60
Acetato de Etilglicol	15,9	4,7	10,6	13
o-Xileno	17,8	1,0	3,1	27
	d	p	h	%
Sistema	16,4	3,1	6,0	100

Resina	d	p	h	R
Melamina	16,4	5,5	6,5	37,3

Compatibilidade	D	D/R
Sim	2,45	0,07

Este procedimento é repetido com diversas misturas de solventes para testar sistemas que solubilizam a resina em questão, considerando também a reatividade incremental (MIR) e os custos dos componentes.

6.2.4 Análise de custos

É feito um levantamento de preços dos produtos envolvidos nas formulações, baseado nas cotações FOB⁷ do início de setembro de 2008 no mercado internacional, encontradas na base de dados da ICIS Pricing e do Platts⁸. Esta análise tem como objetivo comparar os custos das formulações,

⁷ Free on board. Representa o preço no porto de origem e serve apenas como referência para avaliar os custos das formulações.

⁸ O preço do solvente AB-9 foi estimado a partir dos preços do xileno e do tolueno.

para verificar se o custo da substituta é compatível com o da original. Para termos um cálculo mais preciso, seria necessário que os custos de frete e internação de cada produto fossem levantados, o que não foi escopo deste trabalho. Pode haver diferenças entre a cotação internacional e a praticada no Brasil, já que não consideramos barreiras alfandegárias, dificuldades de importação, etc.

A partir dos preços de cada componente da formulação, em US\$/t, é feita uma média ponderada em relação à fração mássica dos mesmos e obtido o custo por tonelada aproximado da formulação.

Caso haja uma diferença significativa entre os custos das formulações, é feita uma reavaliação dos componentes, buscando priorizar aqueles de menor custo, mantendo as características desejadas de taxa de evaporação, teor de VOC's e solubilidade.

6.3 Resultados

Com base na metodologia descrita acima, foram escolhidas três formulações de solventes existentes no mercado de tintas e vernizes (GARBELOTTO, 2007) para proposição de formulações substitutas. Com isso, obtivemos os seguintes resultados:

6.3.1 Formulação 1

Resina epóxi com aplicação em tintas industriais e, mais especificamente, utilizada na pintura de vários tipos de tambores e contêineres.

A formulação descrita por Garbelotto (2007) para esta resina contém 55% em massa de aromáticos (40% de xileno e 15% de AB-9), o que é um teor bastante elevado, tornando essa mistura muito agressiva ao meio ambiente, como pode ser observado através do valor do MIR deste sistema: 5,55 g O₃/g de VOC. Este sistema solvente tem boa compatibilidade com a resina epóxi, apresentando um valor de D/R igual a 0,75 e o preço aproximado por tonelada é de US\$ 1.615,25. Em relação às taxas de evaporação dos componentes, o sistema apresenta um balanço predominantemente de solventes pesados e médios, assim, o xileno torna-se o mais leve da composição. Portanto o

balanço fica aproximadamente com 40% de leves, 40% de médios (AB-9 e n-butanol) e 20% de pesados (etilglicol).

A proposta de formulação substituta para este sistema foi feita visando diminuir o teor de aromáticos para reduzir o MIR, mantendo a solubilidade da resina e um preço adequado. O xileno e o AB-9 foram substituídos por aguarrás e etanol, com o intuito de reduzir o teor de aromáticos, enquanto que parte do etilglicol foi substituída por diacetona álcool, devido ao alto valor do MIR e do preço deste composto. Foi feita também uma redução do teor de n-butanol por causa de seu elevado valor de MIR.

Com essas alterações na composição do sistema original o valor de D/R resultante ficou em 0,77 e o preço por tonelada da nova formulação passou para US\$ 1.327,15, uma redução de 18% em relação ao custo da formulação original. Além disso, o MIR do sistema solvente substituto foi de 1,73 g de O₃/g de VOC, uma redução de 3 vezes em relação ao MIR da formulação original.

- Formulação original:

Tabela 18: Formulação Original Epóxi

Solventes	δd	δp	δh	% m/m	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	Taxa de Evaporação
Éter Monoetílico do Etilenoglicol	16,2	9,2	14,3	20	3,19	2.550	0,39
1-Butanol	16,0	5,7	15,8	25	3,34	2.005	0,44
o-Xileno	17,8	1,0	3,1	40	7,49	1.097	0,77
AB-9	16,1	3,7	0,7	15	7,18	1.100 ¹	0,4 ¹
	δd	δp	δh	%	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	
Sistema	16,8	4,2	8,2	100	5,55	1.615	-

Resina	δd	δp	δh	R
Epóxi Padrão	18,0	11,2	9,0	9,9

Compatibilidade	D	D/R
Sim	7,44	0,75

¹ Estimativa

- Formulação substituta:

Tabela 19: Formulação Substituta Epóxi

Solventes	δd	δp	δh	% m/m	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	Taxa de Evaporação
Éter Monoetílico do Etilenoglicol	16,2	9,2	14,3	10	3,19	2.550	0,39
1-Butanol	16,0	5,7	15,8	13	3,34	2.005	0,44
Aguarrás	16,0	0,8	1,1	45	1,20	1.110	0,28
Etanol	15,8	8,8	19,4	26	1,69	1.200	1,70
Diacetona Álcool	15,8	8,2	10,8	6	0,68	1.800	0,12
	δd	δp	δh	%	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	
Sistema	15,9	4,8	9,7	100	1,73	1327	-

Resina	δd	δp	δh	R
Epóxi Padrão	18,0	11,2	9,0	9,9

Compatibilidade	D	D/R
Sim	7,62	0,77

6.3.2 Formulação 2

Resina alquídica com aplicação em tintas para manutenção industrial, em superfícies metálicas, de concreto ou de alvenaria.

A formulação descrita para a resina alquídica contém 68% em massa de aromáticos (30% de xileno e 38% de tolueno), o que é um teor ainda mais elevado, já que esta resina possui baixa polaridade devido às suas longas cadeias de carbono. Apesar deste alto teor de aromáticos, o MIR deste sistema é um pouco menor do que o da resina epóxi: 4,26 g O₃/g de VOC, pois o tolueno é menos reativo do que o AB-9, como se pode observar através de seus valores de MIR. O sistema apresenta um balanço onde predominam os solventes leves, sendo 38% de tolueno e 25% de etanol. O xileno representa a fração de médios, com 30% da composição e o acetato de etilglicol é o componente pesado. A compatibilidade do sistema solvente com a resina é muito boa, apresentando um valor de D/R igual a 0,64 e o preço aproximado por tonelada é de US\$ 1.203,36.

A proposta de formulação substituta para este sistema foi feita visando diminuir o teor de aromáticos para reduzir o MIR, mantendo a solubilidade da resina e um preço adequado. Visando a manutenção aproximada do balanço

de componentes leves, médios e pesados, o tolueno foi substituído por 25% de acetato de etila e o etanol teve sua porcentagem mássica aumentada em 5%. O acetato de n-butila, que também pode ser considerado um solvente médio não muito polar, substituiu o xileno com, aproximadamente, a mesma proporção. O acetato de etilglicol foi substituído pela aguarrás, tanto para reduzir o preço, quanto para manter a polaridade do sistema em um nível compatível com a resina.

O preço por tonelada da nova formulação foi de US\$ 1.294,25, um aumento de 7% em relação ao custo da formulação original. O MIR atingiu o valor de 1,07 g de O₃/g de VOC, uma redução de 4 vezes em relação ao MIR da formulação original e a distância normalizada D/R ficou em 0,78.

- Formulação original:

Tabela 20: Formulação Original Alquídic

Solventes	δd	δp	δh	% m/m	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	Taxa de Evaporação
Tolueno	18,0	1,4	2,0	38	3,97	977	2,00
o-Xileno	17,8	1,0	3,1	30	7,49	1.097	0,77
Acetato de Etilglicol	15,9	4,7	10,6	7	1,18	2.900	0,20
Etanol	15,8	8,8	19,4	25	1,69	1.200	1,70
	δd	δp	δh	%	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	
Sistema	17,2	3,4	7,3	100	4,26	1.203	-

Resina	δd	δp	δh	R
Alquídic Curta	18,5	9,2	4,9	10,6

Compatibilidade	D	D/R
Sim	6,79	0,64

- Formulação substituta:

Tabela 21: Formulação Substituta Alquídica

Solventes	δd	δp	δh	% m/m	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	Taxa de Evaporação
Aguarrás	16,0	0,8	1,1	10	0,91	1.110	0,28
Etanol	15,8	8,8	19,4	30	1,69	1.200	1,70
Acetato de Etila	15,8	5,3	7,2	25	0,64	1.480	4,00
Acetato de Butila	15,8	3,7	6,3	35	0,89	1.295	1,00
	δd	δp	δh	%	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	
Sistema	15,8	5,3	9,9	100	1,07	1.294	-

Resina	δd	δp	δh	R
Alquídica Curta	18,5	9,2	4,9	10,6

Compatibilidade	D	D/R
Sim	8,31	0,78

6.3.3 Formulação 3

Sistema de resina poliuretânica bicomponente (poliol-poliisocianato) com aplicação em tintas para manutenção industrial, em superfícies metálicas, de concreto ou de alvenaria. Esta resina também pode ser chamada de PU 2K.

Como esta resina é bicomponente, o volume de solubilidade a ser considerado quando for feita a análise de sistemas solventes para esta resina deve ser a interseção entre as esferas de solubilidade de cada resina que compõe o sistema. Neste caso, a resina de poliol possui uma esfera de solubilidade menor e que fica totalmente contida na da resina de poliisocianato, assim, considera-se apenas a resina de poliol para analisar a solubilidade do sistema de resina poliuretânica nos solventes.

A formulação descrita para a resina PU 2K tem uma baixa fração mássica de componentes aromáticos (17% de tolueno e 13% de xileno), o que é verificado pelo MIR de 1,26 g de O₃/g de VOC. Isso se deve à maior polaridade dessa resina em relação às anteriores. Apesar deste relativamente baixo teor de aromáticos, a resina não é compatível com o sistema solvente, como pode ser observado pelo valor de D/R igual a 1,06. O sistema apresenta um balanço

equilibrado entre solventes leves (23% de acetato de etila e 17% de tolueno) e médios (40% de acetato de butila e 13% de xileno). O acetato de etilglicol representa a fração de pesados, com 7% da composição. O preço aproximado por tonelada para esse sistema solvente é de US\$ 1.370,25.

A substituição dos componentes da mistura foi feita visando à redução do teor de componentes aromáticos, mantendo o preço por tonelada e tornando o sistema solvente compatível com a resina de PU 2K. O balanço de componentes leves, médios e pesados foi mantido, sendo o tolueno substituído por etanol e o xileno substituído por hidrocarbonetos alifáticos e por um aumento no teor de acetato de butila. O acetato de etilglicol foi substituído pela diacetona álcool por conta de seus menores preço e MIR.

Os hidrocarbonetos alifáticos estão representados pelo n-octano em relação aos parâmetros de solubilidade e à taxa de evaporação. Em relação ao MIR, foi usado o valor correspondente à mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com faixa de destilação entre 96°C e 171°C e baixo teor de aromáticos, apresentado no Anexo F. O preço usado para os hidrocarbonetos alifáticos foi o da nafta solvente.

Desta maneira, o sistema solvente substituto apresentou um valor de D/R igual a 0,80, um valor do MIR de 0,91 g de O₃/g de VOC (uma redução de 16% em relação ao MIR da formulação original) e um preço aproximado de US\$1.324,35, uma redução de 3,4% em relação à original.

- Formulação original:

Tabela 22: Formulação Original PU 2K

Solventes	δd	δp	δh	% m/m	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	Taxa de Evaporação
Acetato de Etila	15,8	5,3	7,2	23	0,64	1.480	4,00
Acetato de Butila	15,8	3,7	6,3	40	0,89	1.295	1,00
Acetato de Etilglicol	15,9	4,7	10,6	7	1,18	2.900	0,20
Tolueno	18,0	1,4	2,0	17	3,97	977	2,00
o-Xileno	17,8	1,0	3,1	13	7,49	1.097	0,77
	δd	δp	δh	%	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	
Sistema	16,4	3,4	5,7	100	1,26	1.370	-

Resina	δd	δp	δh	R
Poliol Hidroxilado	17,5	11,6	13,7	11

Compatibilidade	D	D/R
Não	11,68	1,06

- Formulação substituta:

Tabela 23: Formulação Substituta PU 2K

Solventes	δd	δp	δh	% m/m	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	Taxa de Evaporação
Acetato de Etila	15,8	5,3	7,2	20	0,64	1.480	4,00
Acetato de Butila	15,8	3,7	6,3	45	0,89	1.295	1,00
Diacetona Álcool	15,8	8,2	10,8	7	0,68	1.800	0,12
Etanol	15,8	8,8	19,4	20	1,69	1.200	1,70
n-Octano	15,5	0,0	0,0	8	1,17	995	1,60
	δd	δp	δh	%	MIR (g/g)	Preço (US\$/t)	
Sistema	15,8	5,1	8,9	100	0,91	1.324	-

Resina	δd	δp	δh	R
Poliol Hidroxilado	17,5	11,6	13,7	11

Compatibilidade	D	D/R
Sim	8,81	0,80

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pôde-se observar que, através da metodologia utilizada, é possível propor sistemas solventes com baixo teor de aromáticos e, portanto, menos agressivos ao meio ambiente e à saúde humana, sem que se percam as características de solubilidade e taxa de evaporação necessárias para a aplicação e mantendo um custo adequado. Isso está de acordo com o princípio de “Projeto de Produtos Seguros” da Química Verde, apresentado no capítulo 4, que determina que os produtos químicos devem ser projetados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.

- Formulação 1

Em relação ao desempenho do sistema solvente, observa-se que as alterações feitas na composição do sistema solvente original não afetaram a solubilidade da resina epóxi, nem o balanço de componentes leves, médios e pesados. Como visto nos resultados, o valor da distância normalizada no sistema substituto continua menor do que 1, o que indica a boa solubilização da resina. Além disso, o balanço de componentes manteve as características de evaporação necessárias para a secagem ideal da tinta.

No que se refere ao impacto ambiental, houve uma redução significativa da reatividade do sistema solvente original para o substituto, como pôde ser observado através da variação no valor do MIR entre esses dois sistemas solventes. No sistema original, o valor do MIR era de 5,55 g de O_3 /g de VOC, o que é bastante alto para os padrões da legislação americana, por exemplo. Essa legislação limita o valor de MIR para “tintas industriais com mesma cor da original” em 2,05 g de O_3 /g de VOC, como descrito na tabela 7 no capítulo 3. Já na nova formulação proposta, o valor de MIR caiu para 1,73 g de O_3 /g de VOC, ou seja, fica abaixo do limite estabelecido. Logo, pode-se concluir que este sistema solvente tem impacto ambiental na formação de ozônio troposférico reduzido a níveis compatíveis com um crescimento sustentável.

Outra alteração importante foi o preço por tonelada da nova formulação, que ficou menor em relação ao original, apresentando uma redução de

aproximadamente US\$ 288,10. Isso mostra que, por mais que os solventes aromáticos sejam baratos, podem existir alternativas mais amigáveis ambientalmente, com desempenho satisfatório e, ainda assim, com menor custo, ou, pelo menos, viável economicamente.

- **Formulação 2**

Os parâmetros relativos ao desempenho da formulação 2 sofreram pequenas alterações que não prejudicaram a solubilidade da resina, nem o balanço de solventes. O sistema solvente substituto ficou com um valor de D/R um pouco mais elevado do que o original, mas não se aproximou significativamente do valor limite de 1, ficando em 0,78. E o balanço de solventes que era de 63%, 30% e 7% de leves, médios e pesados, respectivamente, passou para 65%, 25% e 10%, mantendo-se bem próximo.

O impacto ambiental do sistema solvente substituto ficou bastante reduzido se comparado ao do original, como mostra a diferença no valor do MIR entre os dois: passa de 4,26 g de O₃/g de VOC para 1,07 g de O₃/g de VOC. Este novo valor também se encontra dentro do limite definido pela EPA para tintas industriais com mesma cor da original, que é de 2,05 g de O₃/g de VOC, ao contrário do valor original, que excede em dobro esse limite.

O preço por tonelada da nova formulação foi de US\$ 1294,25, ficando US\$ 90,89 acima do preço da formulação original. Esta diferença não é muito significativa e, portanto, não inviabilizaria este substituto, pois as vantagens obtidas tanto no aspecto ambiental, quanto no da imagem do produtor diante do mercado e da sociedade compensam essa variação.

- **Formulação 3**

Essa formulação originalmente não apresentava compatibilidade com a resina polioliol, que é a resina com menor raio de solubilidade, apresentando um D/R igual a 1,06. O sistema solvente substituto, a partir das modificações propostas, se tornou compatível com a resina, apresentando um valor de D/R igual a 0,80. As características de evaporação dos solventes nesse sistema

foram mantidas, já que não houve alteração nas proporções de solventes leves, médios e pesados.

A formulação original já apresentava um valor de MIR de 1,26 g de O₃/g de VOC, ou seja, dentro do limite estipulado pela legislação americana para a mesma aplicação em “tintas industriais da mesma cor da original”. Portanto o objetivo principal não era reduzir o valor de MIR e sim o teor de aromáticos. Como consequência desse processo, além da redução do teor de aromáticos, a reatividade da formulação substituta foi reduzida para 0,91 g de O₃/g de VOC.

Esta formulação pode ser considerada viável economicamente, pois apresentou uma redução no preço por tonelada de US\$ 46,00, o que, somado aos benefícios gerados, se apresenta como mais uma vantagem que aponta para uma boa possibilidade de se conseguir bons substitutos para os solventes aromáticos.

Em todas as formulações propostas, foi possível reduzir significativamente o teor de aromáticos nos sistemas solventes, diminuindo assim o impacto ambiental por eles gerados, mais especificamente na redução nos valores de MIR, o que representa a diminuição das emissões de VOC's na atmosfera.

A formulação para a resina epóxi ficou interessante devido à redução do custo, além da redução do valor de MIR. Na formulação para a resina alquídica, o destaque pode ser dado à redução do valor de MIR sem perda da solubilidade, já que esta resina tem características mais apolares, o que poderia dificultar a substituição dos aromáticos. No caso da formulação da resina PU 2K, a substituição dos componentes aromáticos permitiu a solubilização da resina, uma vez que esta não era solúvel na formulação original.

Para a complementação dos resultados obtidos através da metodologia aplicada neste trabalho, é necessário confirmar experimentalmente esses resultados, de modo que todas as características necessárias na aplicação sejam avaliadas na prática. Com isso, pode-se dar continuidade a este método de trabalho para que seja possível chegar a um produto inovador no mercado brasileiro, se antecipando às tendências mundiais, aliando desempenho e sustentabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 3M do Brasil. Informações de produtos para embalagens na indústria de cosméticos. 2009. Disponível em: <http://solutions.3m.com.br/wps/portal/3M/pt_BR/Cosmeticos/Home/SoIPProcesso/EmbalagemPrimaria/AdHotMelt/>. Acesso em: 03 mar. 2009.
- ABRAFATI – Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. Números do setor de tintas no Brasil, 2009. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo_secao.asp?opr=94>. Acesso em: mar. 2009.
- A&S - Adesivos e Selantes (revista). Adesivos PSA. Ed. Ávila-Agnelo, n. 26, dez. 2008 – jan. 2009. Disponível em: <http://www.adesivoseselantes.com.br/edicao26_psa.asp>. Acesso em 03 mar. 2009.
- ANASTAS, P. T. e WARNER J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Ed. Oxford University Press, Nova York, 1998.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Dados Estatísticos da Produção Nacional de Derivados de Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/refino_dados.asp>. Acesso em: 10 dez. 2008.
- BARTON, Allan F. M. The CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2 ed., CRC Press, 1991.
- BRAZILIAN Workshop on Green Chemistry, 2007. Disponível em <<http://www.cenea.org.br/bwgc/index.php>> . Acesso em 01.abr.2009.
- BURKE, J. Solubility parameters: theory and application. The AIC Book and Paper Group Annual, v. 3, p. 13-58. Ed. Craig Jensen, ago. 1984.
- CAMPOS *et al.* Novas Aplicações Utilizando Tecnologia UV e EB. Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação, São Paulo, 2006.
- CARB – California Air Resources Board. California Consumer Products Regulation for Reducing Volatile Organic Compound Emissions from Aerosol Coating Products, cap. II, 22 jun. 2000. Disponível em:

- <www.arb.ca.gov/regact/conspro/aerocoat/chapter_2.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2008.
- CARTER, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v. 44, p. 881-899, 20 jan. 1994.
 - CENPES. Manual de Solventes. 2. Ed. Rio de Janeiro, 2006.
 - EPA - Environmental Protection Agency. National Emissions Inventory, Air Pollutant Emissions Trends. 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/trends/>>. Acesso em 26. mar. 2008.
 - EUA. Protection of Environment, Title 40, Chapter 1, Parts 51 and 59, Code of Federal Regulations, 24 mar. 2008. Disponível em: <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?sid=fd899f1a988680d46b9521b2dd5b48b1&c=ecfr&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40tab_02.tpl> Acesso em: 25 out. 2008.
 - FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.
 - FERNANDES, G.A. Zona Leste – São Paulo-Brasil.jpg. 2008. 1 fotografia, color. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Zona_Leste_-_S%C3%A3o_Paulo-Brasil.jpg>. Acesso em: 26 nov. 2008.
 - GARBELOTTO, P. (Coordenador). Solventes Industriais. São Paulo: Rhodia, 2007.
 - HANSEN, C.M. The three-dimensional solubility parameter - key to paint component affinities: solvents, plasticizers, polymers, and resins. *Journal of Paint Technology*, v. 39, n. 511, p. 505-510, ago. 1967.
 - HOCH, R. Tintas de Alto-Sólidos. Artigo para a Multimaq, [2006?]. Disponível em: <www.multimaq.com.br/download/download?ID_ARQUIVO=57>. Acesso em: 20 out. 2008.
 - ICIS PRICING. Chemical Price Reports. Disponível em: <<http://www.icis.com/staticpages/prices.htm>>. Acesso em: 09 fev. 2009
 - IMA – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano. Programa de Coleta de Resíduos de Laboratório do IMA – UFRJ, 2006.

Disponível em:

<http://www.ima.ufrj.br/instalacoes/coleta_seletiva.htm>. Acesso em: 10 set. 2008.

- JARDIM, W.F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. Química Nova, vol. 21, n. 1, São Paulo, 1998.
- JUNQUEIRA, T. L, Albuquerque, E. L. e Tomaz, E. Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em Campinas-SP. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Campinas, 2005.
- LATINCOAT, 4º Congresso e Exposição Internacional de Tecnologia em Tintas, Revestimentos, Tintas Gráficas e Impermeabilizantes. Anais... São Paulo, 23 a 25 set. 2008.
- LINAK, E. Global solvent report: the green impact, SRI Consulting, 2006.
- PAINT & PINTURA. São Paulo: Ed. Ávila-Agnelo, n. 127, out. 2008.
- PETROBRAS Distribuidora. Gerência de Produtos Químicos. Informações Internas, 2008.
- PLATTS. Petrochemical Prices. Acesso à base de dados da Petrobras Distribuidora em 05 nov. 2008.
- PPG INDUSTRIES. Legislação da UE sobre COV. Disponível em: <http://corporateportal.ppg.com/Refinish/Europe/Portugal/2000_CTCommercialTransport/2100_CT+Product/2150_CTLegislation/>. Acesso em: 20 nov. 2008.
- REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. Site disponível em: <<http://www.quimica.com.br/>> Acesso em: nov. 2008.
- SILVA, F. M. da, LACERDA, P. S. B. de, e JONES, J. J. Desenvolvimento Sustentável e Química Verde. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 103-110, 2005.
- SITIVESP, Sindicato da Indústria de Tintas e Vernizes do Estado de São Paulo. Indicadores do Mercado Brasileiro de Tintas e Vernizes. Disponível em: <http://www.sitivesp.org.br/sitivesp/indicadores/consumo_tintas.htm>. Acesso em: 10 dez. 2008.

- STOCKWELL, W. R. Review of the Updated Maximum Incremental Reactivity Scale of Dr. William Carter. California Air Resources Board, 29 nov. 1999.
- THE DOW CHEMICAL COMPANY. Ficha de especificações de solventes: Hansen solubility parameters. Disponível em: <http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_014e/0901b8038014e355.pdf?filepath=custproc/pdfs/noreg/114-00065.pdf&fromPage=GetDoc>. Acesso em: 20 nov. 2008.
- THE ROHM AND HAAS Paint Quality Institute. Disponível em <<http://www.pqi.com.br/home1.html>>. Acesso em: 20 nov. 2008.
- UNIÃO EUROPÉIA. Directiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes e em produtos de retoque de veículos e que altera a Directiva 1999/13/CE, 21 abr. 2004.

ANEXO A – Parâmetros de solubilidade de Hansen para solventes e resinas

• **SOLVENTES**

Solvente	δ_t (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
Alifáticos				
n-Butano	14,1	14,1	0,0	0,0
n-Pentano	14,5	14,5	0,0	0,0
n-Hexano	14,9	14,9	0,0	0,0
n-Heptano	15,3	15,3	0,0	0,0
n-Octano	15,5	15,5	0,0	0,0
Iso-octano	14,3	14,3	0,0	0,0
n-Dodecano	16,0	16,0	0,0	0,0
Ciclohexano	16,8	16,8	0,0	0,2
Metil-ciclohexano	16,0	16,0	0,0	0,0
Aromáticos				
Tolueno	18,2	18,0	1,4	2,0
Estireno	19,0	18,6	1,0	4,1
Xileno	18,0	17,8	1,0	3,1
Etil benzeno	17,8	17,8	0,6	1,4
1,3,5-Trimetil benzeno	18,0	18,0	0,0	0,6
Solvente para borracha	16,0	16,0	0,0	0,6
AB-9	16,5	16,1	3,7	0,7
Aguarrás	16,1	16,0	0,8	1,1
p- Dietil benzeno	18,0	18,0	0,0	0,6
Éteres				
Dietil éter	15,8	14,5	2,9	5,1
Di n-butil éter	15,5	14,4	2,9	5,1
Dibenzil éter	19,3	17,4	3,7	7,4
Éteres de Glicol				
Metilglicol	24,8	16,2	9,2	16,4
Etilglicol	23,5	16,2	9,2	14,3
Butilglicol	20,7	15,9	5,1	12,3
Metildiglicol	22,0	16,2	7,8	12,7
Etildiglicol	22,3	16,2	9,2	12,3
Butildiglicol	20,4	16,0	7,0	10,6
Cetonas				
Acetona	20,0	15,5	10,4	7,0
Metil etil cetona (MEK)	19,0	16,0	9,0	5,1
Ciclohexanona	19,6	17,8	6,3	5,1
Dietil cetona	18,1	15,8	7,6	4,7
Acetofenona	21,8	19,6	8,6	3,7
Metil isobutil cetona (MIBK)	17,0	15,3	6,1	4,1
Metil isoamil cetona	17,4	16,0	5,7	4,1
Isoforona	19,9	16,6	8,2	7,4

Metil n-amil cetona	18,3	15,1	7,5	7,1
Metil n-propil cetona	18,3	14,5	8,7	6,9
Isobutil heptil cetona	16,4	14,8	5,9	3,7
Diacetona álcool	20,7	15,7	8,2	10,8
Di-isobutil cetona	16,9	16,0	3,7	4,1
Ésteres				
Acetato de metila	18,7	15,5	7,2	7,6
Formiato de etila	18,7	15,5	7,2	7,6
Acetato de etila	18,1	15,8	5,3	7,2
Acetato de n-butila	17,4	15,8	3,7	6,3
Acetato de t-butila	20,6	15,7	3,7	12,8
Acetato de isobutila	16,8	15,1	3,7	6,3
Diacetato de etilenoglicol	23,4	16,4	10,5	12,9
Acetato de etilglicol	19,7	15,9	4,7	10,6
Acetato de 2-etil-hexila	16,9	15,8	2,9	5,1
Acetato de 2-etóxi-etila	20,0	16,0	4,7	10,6
Acetato de isoamila	17,1	15,3	3,1	7,0
Isobutirato de isobutila	16,5	15,1	2,9	5,9
Alcoóis				
Metanol	29,6	15,1	12,3	22,3
Etanol	26,5	15,8	8,8	19,4
Allyl alcohol	25,7	16,2	10,8	16,8
1-Propanol	24,5	16,0	6,8	17,4
2-Propanol	23,5	15,8	6,1	16,4
1-Butanol	23,1	16,0	5,7	15,8
2-Butanol	22,2	15,8	5,7	14,5
Isobutanol	22,7	15,1	5,7	16,0
Álcool benzílico	23,8	18,4	6,3	13,7
Ciclohexanol	22,4	17,4	4,1	13,5
Diacetona álcool	20,8	15,8	8,2	10,8
Éter monoetílico do etilenoglicol	23,5	16,2	9,2	14,3
Éter monometílico do dietilenoglicol	22,0	16,2	7,8	12,7
Éter monoetílico do dietilenoglicol	22,3	16,2	9,2	12,3
Éter monobutílico do etilenoglicol	20,8	16,0	5,1	12,3
Éter monobutílico do dietilenoglicol	20,4	16,0	7,0	10,6
1 -Decanol	20,4	17,6	2,7	10,0
Glicóis				
Etilenoglicol	32,9	17,0	11,0	26,0
Glicerol	36,1	17,4	12,1	29,3
Propilenoglicol	30,2	16,8	9,4	23,3
Dietilenoglicol	29,9	16,2	14,7	20,5
Trietilenoglicol	27,5	16,0	12,5	18,6
Dipropilenoglicol	31,7	16,0	20,3	18,4
Água	47,8	15,6	16,0	42,3

Fonte: BARTON, 1991

- RESINAS

Resina	δd (MPa ^{1/2})	δp (MPa ^{1/2})	δh (MPa ^{1/2})	R (MPa ^{1/2})
Acetato de celulose	18,6	12,7	11,0	7,6
Acrílica	17,7	9,6	8,8	3,8
Alquídica curta (34% óleo)	18,5	9,2	4,9	10,6
Alquídica curta óleo de soja	16,9	12,5	8,6	33,9
Alquídica longa (66% óleo)	20,4	3,4	4,6	13,7
Borracha acrilonitrila-butadieno	18,6	8,8	4,2	9,6
Borracha de cis-polibutadieno	17,5	2,3	3,4	6,5
Borracha de estireno-butadieno	17,6	3,4	2,7	6,6
Borracha de isopreno	16,6	1,4	-0,8	9,6
Cumarona-indeno	19,4	5,5	5,8	9,6
Epóxi	20,4	12,0	11,5	12,7
Epóxi padrão	18,0	11,2	9,0	9,9
Goma éster	19,6	4,7	7,8	10,6
Furfuril álcool	21,2	13,6	12,8	13,7
Hidrocarboneto de petróleo	17,6	1,2	3,6	6,6
Isocianato bloqueado (Uretânica)	20,2	13,2	13,1	11,7
Melamina	16,4	5,5	6,5	37,3
Nitrato de celulose	15,4	14,7	8,8	11,5
Pentaeritritol ester de <i>rosin</i>	21,7	0,9	8,5	15,8
Pentalyn 255 (álcool solúvel)	17,6	9,4	14,3	10,6
Pentalyn 830 (álcool solúvel)	20,0	5,8	10,9	11,7
Poliacetato de vinila	20,9	11,3	9,6	13,7
Poliamida	17,4	-1,9	14,9	9,6
Policloreto de vinila	18,2	7,5	8,3	3,5
Policloropreno	17,9	6,3	5,3	7,2
Poliéster padrão	17,7	9,6	8,8	10,7
Poliéster saturado	21,5	14,9	12,3	16,8
Poliestireno	21,3	5,8	4,3	12,7
Poliisobutileno	14,5	2,5	4,7	12,7
Polimetacrilato de etila	17,6	9,7	4,0	10,6
Polimetacrilato de metila	18,6	10,5	7,5	8,6
Poliol hidroxilado	17,5	11,6	13,7	11,0
Polipropileno clorado	20,3	6,3	5,4	10,6
Polivinil butiral	18,6	4,4	13,0	10,6
Resina fenólica	19,7	11,6	14,6	12,7
Resina fenólica pura (Reichhold)	23,3	6,6	8,3	19,8
Resina terpênica	16,5	0,4	2,8	8,6
Uréia-formaldeído	20,8	8,3	15,0	12,7

Fonte: BARTON, 1991

ANEXO B – Taxas de evaporação segundo o método ASTM D3539

Solventes	Taxa de Evaporação (AcBut=1)
Éter etílico	11,80
Éter isopropílico	8,20
n-hexano	7,80
Acetona	5,70
Acetato de metila (80%)	5,00
Tetrahidrofurano	4,80
Acetato de etila (85%)	4,10
Acetato de etila (95%)	4,00
Acetato de etila (99%)	4,00
Metil etil cetona	3,90
Benzeno	3,50
Acetato de isopropila (95%)	3,50
Metil isopropil cetona	2,90
Metil n-propil cetona	2,40
Dietil cetona	2,30
Álcool metílico	2,10
Acetato de n-propila	2,10
Tolueno	2,00
Acetato de butila secundário (90%)	1,80
Álcool etílico (100%)	1,70
Metil isobutil cetona	1,70
4-metoxi-4-metil pentanona-2	1,60
n-Octano	1,60
Acetato de isobutila	1,50
Álcool isopropílico	1,50
Álcool etílico (95%)	1,40
Nitrometano	1,30
Nitroetano	1,10
Acetato de n-butila (90%)	1,00
Acetato de n-butila (99%)	1,00
Álcool amílico terciário	0,93
Álcool n-propílico	0,89
Óxido de mesitila	0,88
Etilbenzeno	0,84
Álcool butílico secundário	0,83
Xilenos	0,77
1-nitropropano	0,73
Acetato de amila (85 a 88%)	0,68

Álcool isobutílico	0,64
EGMME (a)	0,53
Isobutirato de isobutila	0,48
Metil amil acetato (95%)	0,47
Metil isoamil cetona	0,46
Álcool n-butílico	0,44
Etil butil cetona	0,44
AB-9 (estimativa)	0,40
Acetato de amila primário, (mistura de	0,39
EGMEE (a)	0,39
Água	0,36
Metil n-amil cetona	0,34
Ciclohexanona	0,30
Aguarrás	0,28
Etil amil cetona	0,27
Metil isobutil carbinol	0,27
Dimetil formamida	0,21
Acetato de etilglicol	0,20
Álcool amílico primário (mistura de isômeros	0,20
Diisobutil cetona	0,19
EGMEE acetato 99%)	0,19
Lactato de etila	0,18
Acetato de hexila	0,18
EGMEE acetato (95%)	0,17
Álcool diacetona	0,12
EGMBE (a)	0,07
Ciclohexanol	0,05
2-etil acetato de hexila (95%)	0,04
Lactato de butila	0,03
EGMBE acetato	0,03
DEGMEE (a)	0,02
DEGMME (a)	0,02
2-etil hexanol	0,02
Isoforona	0,02
DEGMBE (a)	0,01
DEGMBE acetato	0,01
Etileno glicol	0,01
Hexileno glicol	0,01
Propileno glicol	0,01

(a) DEGMBE = dietileno glicol monobutil éter; DEGMEE = dietileno glicol monoetil éter; DEGMME = dietileno glicol monometil éter; EGMBE = etileno glicol monobutil éter; EGMEE = etileno glicol monoetil éter; EGMME = etileno glicol monometil éter.

Fonte: CENPES, 2006

ANEXO C – Índice de risco segundo o método AFNOR

Produto	T.L.V. (ppm)	Taxa de evaporação (acetato de n-butila = 1)	Índice de risco
Etanol	1000	1,8	1,8
Isopropanol	400	1,6	4,0
Propanol	200	1,1	5,5
Acetato de butila	150	1,0	6,7
Acetato de amila	100	0,69	6,9
Metilciclohexano	400	2,9	7,3
Ciclohexanol	50	0,35	7,0
Heptano	400	2,9	7,3
Ortoxileno	100	0,78	7,8
Acetona	750	6,0	8,0
Diacetona ácool	50	0,43	8,6
Acetato de isobutila	150	1,4	9,3
Acetato de etila	400	4,2	10,5
Tricloro 1,1,2 trifluoroetano (F-113)	1000	11,0	11,0
Acetato de etil-glicol	50	0,57	11,4
Acetato de isopropila	250	3,2	12,8
Butil-glicol	25	0,32	13
Metanol	200	2,8	14
Tricloroetano 1,1,1	350	5,3	15
Ciclohexano	300	4,4	15
Etil-glicol	50	0,78	16
Butanol	50	0,86	17,5
Metiletilcetona	200	3,8	19
Tolueno	100	2,0	20
Isobutanol	50	1,03	21
Ciclohexanona	25	0,64	26
Isoforona	5	0,13	26
Ácool furfurílico	10	0,27	27
Éter etílico	400	11,1	28
Metilisobutilcetona	50	1,4	28
Acetato de metil-glicol	25	0,72	29
Tetrahidrofurano	200	5,9	29,5
Acetato de metila	200	6,6	33
Metil-glicol	25	0,94	38
Tetracloroetileno	50	2,1	42
Lactato de butila	5	0,22	44
Acetonitrila	40	2,8	70
Tricloroetileno	50	4,5	90
Cloreto de metileno	100	9,9	99
Hexano	50	6,2	124
Tetracloroeto de carbono	5	5,6	1120
Acrlonitrila	2	3,7	1850
Benzeno	0,5	4,3	8600

Fonte: CENPES, 2006

ANEXO D – Legislação dos EUA (EPA) sobre VOC's: 40 CFR, Parte 51.100(s) – Definição de VOC's

Definition of Volatile Organic Compounds (VOC)

As of 2/9/2007

40 CFR 51.100(s) - Definition - Volatile organic compounds (VOC)

(s) "Volatile organic compounds (VOC)" means any compound of carbon, excluding carbon monoxide, carbon dioxide, carbonic acid, metallic carbides or carbonates, and ammonium carbonate, which participates in atmospheric photochemical reactions.

(1) This includes any such organic compound other than the following, which have been determined to have negligible photochemical reactivity:

- methane
- ethane
- methylene chloride (dichloromethane)
- 1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform)
- 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (CFC-113)
- trichlorofluoromethane (CFC-11)
- dichlorodifluoromethane (CFC-12)
- chlorodifluoromethane (HCFC-22)
- trifluoromethane (HFC-23)
- 1,2-dichloro 1,1,2,2-tetrafluoroethane (CFC-114)
- chloropentafluoroethane (CFC-115)
- 1,1,1-trifluoro 2,2-dichloroethane (HCFC-123)
- 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)
- 1,1-dichloro 1-fluoroethane (HCFC-141b)
- 1-chloro 1,1-difluoroethane (HCFC-142b)
- 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane (HCFC-124)
- pentafluoroethane (HFC-125)
- 1,1,2,2-tetrafluoroethane (HFC-134)
- 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a)
- 1,1-difluoroethane (HFC-152a)
- perchlorobenzotrifluoride (PCBTF)
- cyclic, branched, or linear completely methylated siloxanes
- acetone
- perchloroethylene (tetrachloroethylene)
- 3,3-dichloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropane (HCFC-225ca)
- 1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane (HCFC-225cb)
- 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane (HFC 43-10mee)
- difluoromethane (HFC-32)
- ethylfluoride (HFC-161)
- 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa)
- 1,1,2,2,3-pentafluoropropane (HFC-245ca)
- 1,1,2,3,3-pentafluoropropane (HFC-245ea)
- 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb)
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa)

- 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (HFC-236ea)
- 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc)
- chlorofluoromethane (HCFC-31)
- 1-chloro-1-fluoroethane (HCFC-151a)
- 1,2-dichloro-1,1,2-trifluoroethane (HCFC-123a)
- 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-4-methoxy-butane (C₄F₉OCH₃ or HFE-7100)
- 2-(difluoromethoxymethyl)-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane ((CF₃)₂CFCF₂OCH₃)
- 1-ethoxy-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutane (C₄F₉OC₂H₅ or HFE-7200)
- 2-(ethoxydifluoromethyl)-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane ((CF₃)₂CFCF₂OC₂H₅)
- methyl acetate
- 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-3-methoxy-propane (n-C₃F₇OCH₃ or HFE-7000)
- 3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-(trifluoromethyl) hexane (HFE-7500)
- 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC 227ea)
- methyl formate (HCOOCH₃)
- 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-trifluoromethyl-pentane (HFE-7300)
- and perfluorocarbon compounds which fall into these classes:
 - (i) cyclic, branched, or linear, completely fluorinated alkanes,
 - (ii) cyclic, branched, or linear, completely fluorinated ethers with no unsaturations,
 - (iii) cyclic, branched, or linear, completely fluorinated tertiary amines with no unsaturations, and
 - (iv) sulfur containing perfluorocarbons with no unsaturations and with sulfur bonds only to carbon and fluorine.

(2) For purposes of determining compliance with emissions limits, VOC will be measured by the test methods in the approved State implementation plan (SIP) or 40 CFR Part 60, Appendix A, as applicable. Where such a method also measures compounds with negligible photochemical reactivity, these negligibly-reactive compounds may be excluded as VOC if the amount of such compounds is accurately quantified, and such exclusion is approved by the enforcement authority.

(3) As a precondition to excluding these compounds as VOC or at any time thereafter, the enforcement authority may require an owner or operator to provide monitoring or testing methods and results demonstrating, to the satisfaction of the enforcement authority, the amount of negligibly-reactive compounds in the source's emissions.

(4) For purposes of Federal enforcement for a specific source, the EPA shall use the test methods specified in the applicable EPA-approved SIP, in a permit issued pursuant to a program approved or promulgated under Title V of the Act, or under 40 CFR Part 51, Subpart I or Appendix S, or under 40 CFR Parts 52 or 60. The EPA shall not be bound by any State determination as to appropriate methods for testing or monitoring negligibly-reactive compounds if such determination is not reflected in any of the above provisions.

(5) The following compound(s) are VOC for purposes of all recordkeeping, emissions reporting, photochemical dispersion modeling and inventory requirements which apply to VOC and shall be uniquely identified in emission reports, but are not

VOC for purposes of VOC emissions limitations or VOC content requirements: t-butyl acetate.

(6) For the purposes of determining compliance with California's aerosol coatings reactivity-based regulation, (as described in the California code of Regulations, Title 17, Division 3, Chapter 1, Subchapter 8.5, Article 3), any organic compound in the volatile portion of an aerosol coating is counted towards that product's reactivity-based limit. Therefore, the compounds identified in paragraph (s) of this section as negligibly reactive and excluded from EPA's definition of VOCs are to be counted towards a product's reactivity limit for the purposes of determining compliance with California's aerosol coatings reactivity-based regulation.

(7) For the purposes of determining compliance with EPA's aerosol coatings reactivity based regulation (as described in 40 CFR Part 59 – National Volatile Organic Compound Emission Standards for Consumer and Commercial Products) any organic compound in the volatile portion of an aerosol coating is counted towards the product's reactivity-based limit, as provided in Part 59, Subpart E. Therefore, the compounds that are used in aerosol coating products and that are identified in paragraph (s) of this section as negligibly reactive and excluded from EPA's definition of VOC are to be counted towards a product's reactivity limit for the purposes of determining compliance with EPA's aerosol coatings reactivity-based national regulation, as provided in Part 59, Subpart E.

Note to reader: This has been formatted to make it easier for the user to read.

**ANEXO E – Norma Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu relativa à
limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da
utilização de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes e em
produtos de retoque de veículos**

DIRECTIVA 2004/42/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO

de 21 de Abril de 2004

relativa à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes e em produtos de retoque de veículos e que altera a Directiva 1999/13/CE

O PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Europeia, nomeadamente o artigo 95.º,

Tendo em conta a proposta da Comissão,

Tendo em conta o parecer do Comité Económico e Social Europeu ⁽¹⁾,

Deliberando nos termos do artigo 251.º do Tratado ⁽²⁾,

Considerando o seguinte:

- (1) A Directiva 2001/81/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2001, relativa ao estabelecimento de valores-limite nacionais de emissão de determinados poluentes atmosféricos ⁽³⁾, estabelece para 2010 limites nacionais de emissão de certos poluentes, incluindo compostos orgânicos voláteis (a seguir designados «COV»), no quadro da estratégia comunitária integrada de combate à acidificação e ao ozono troposférico, mas não fixa valores-limite para as emissões desses poluentes quando provenham de fontes específicas.
- (2) A fim de alcançar um limite máximo nacional de emissões de COV, os Estados-Membros deverão visar uma série de diferentes categorias de fontes dessas emissões.
- (3) A presente directiva completa as medidas adoptadas a nível nacional para garantir o respeito dos limites máximos de emissões de COV.
- (4) Na falta de disposições comunitárias, pode haver discrepâncias na legislação dos Estados-Membros que impõe

valores-limite de COV em determinadas categorias de produtos. Essas discrepâncias, juntamente com a inexistência de tal legislação em certos Estados-Membros, poderão criar entraves desnecessários ao comércio e distorções da concorrência no mercado interno.

- (5) É necessário portanto harmonizar a legislação e as disposições nacionais que, para efeitos de combate ao ozono troposférico, estabelecem valores-limite para o teor de COV nos produtos abrangidos pela presente directiva, para assegurar que não restrinjam a livre circulação desses produtos.
- (6) O objectivo da acção proposta, nomeadamente a redução das emissões de COV, não podem ser suficientemente realizados pelos Estados-Membros, uma vez que as emissões de COV num Estado-Membro influenciam a qualidade do ar noutros Estados-Membros, e podem pois, devido à dimensão e aos efeitos da acção, ser melhor alcançados ao nível comunitário, a Comunidade pode adoptar medidas, em conformidade com o princípio da subsidiariedade consagrado no artigo 5.º do Tratado. De acordo com o princípio da proporcionalidade, consagrado no mesmo artigo, a presente directiva não excede o necessário para se atingir aquele objectivo.
- (7) O teor de VOC das tintas, vernizes e produtos de retoque de veículos gera emissões atmosféricas significativas de VOC que contribuem para a formação, a nível local e transfronteiriço, de oxidantes fotoquímicos na tropopausa.
- (8) Importa reduzir, tanto quanto técnica e economicamente possível, o conteúdo de COV de certas tintas, vernizes e produtos de retoque de veículos, tendo em conta as condições climáticas.
- (9) Um nível elevado de protecção do ambiente exige o estabelecimento e a observância de teores máximos para os COV utilizados em produtos abrangidos pela presente directiva.
- (10) Devem ser previstas medidas transitórias para os produtos produzidos antes da entrada em vigor dos requisitos da presente directiva.

⁽¹⁾ JO C 220 de 16.9.2003, p. 43.

⁽²⁾ Parecer do Parlamento Europeu de 25 de Setembro de 2003 (ainda não publicado no Jornal Oficial), Posição Comum do Conselho de 7 de Janeiro de 2004 (JO C 79 E de 30.3.2004, p. 1.) e Posição do Parlamento Europeu de 30 de Março de 2004 (ainda não publicada no Jornal Oficial).

⁽³⁾ JO L 309 de 27.11.2001, p. 22.

- (11) Os Estados-Membros devem poder garantir licenças individuais para a compra e venda com fins específicos de quantidades muito limitadas de produtos que não obedecem aos valores-limite de solventes estabelecidos na presente directiva.
- (12) A presente directiva completa as disposições comunitárias sobre a rotulagem de substâncias e preparações químicas.
- (13) A protecção da saúde dos trabalhadores e dos consumidores, bem como a do local de trabalho, não deve ser abrangida pelo âmbito de aplicação da presente directiva e as medidas adoptadas pelos Estados-Membros para esses efeitos não deverão ser por ela afectadas.
- (14) É necessário controlar os teores máximos para determinar se as concentrações volúmicas de COV presentes em cada categoria de tintas, vernizes e produtos de retoque de veículos abrangidos pela presente directiva se situam dentro dos limites admissíveis.
- (15) Como a presente directiva passa a regulamentar o teor de COV dos produtos usados no retoque de determinados veículos, a Directiva 1999/13/CE do Conselho, de 11 de Março de 1999, relativa à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas actividades e instalações ⁽¹⁾, deverá ser alterada nesse sentido.
- (16) No entanto, os Estados-Membros deverão poder manter ou introduzir medidas nacionais para o controlo das emissões resultantes de actividades de retoque de veículos que consistam no revestimento de veículos rodoviários definidos na Directiva 70/156/CEE do Conselho, de 6 de Fevereiro de 1970, relativa à aproximação das legislações dos Estados-Membros respeitantes à homologação de veículos a motor e seus reboques ⁽²⁾, ou de partes dos mesmos, efectuadas no contexto da reparação, conservação ou decoração de veículos fora das instalações de produção.
- (17) A presente directiva não é aplicável aos produtos vendidos para utilização exclusiva em instalações autorizadas nos termos da Directiva 1999/13/CE onde as medidas de limitação de emissões prevêem alternativas para se atingir uma redução equivalente de emissões de COV.
- (18) Os Estados-Membros deverão determinar o regime de sanções aplicáveis em caso de violação da presente directiva e garantir a sua aplicação efectiva. Essas sanções devem ser eficazes, proporcionadas e dissuasivas.
- (19) Os Estados-Membros devem apresentar à Comissão um relatório sobre a experiência adquirida na aplicação da presente directiva.
- (20) Deve ser feita uma avaliação do objectivo de redução do teor de COV dos produtos que não se integram no âmbito de aplicação da presente directiva e da possibilidade de reduzir ainda mais os valores-limite de COV já previstos.
- (21) As medidas necessárias à execução da presente directiva serão aprovadas nos termos da Decisão 1999/468/CE do Conselho, de 28 de Junho de 1999, que fixa as regras de exercício das competências de execução atribuídas à Comissão ⁽³⁾,

APROVARAM A PRESENTE DIRECTIVA:

Artigo 1.º

Objectivo e âmbito

1. A presente directiva tem por objectivo limitar o teor total de COV em determinadas tintas e vernizes e em produtos de retoque de veículos a fim de prevenir ou reduzir a poluição atmosférica resultante do contributo das emissões dos COV para a formação de ozono troposférico.
2. A fim de realizar o objectivo previsto no n.º 1, a presente directiva harmoniza as especificações técnicas de determinadas tintas e vernizes e produtos de retoque de veículos.
3. A presente directiva é aplicável aos produtos enumerados no Anexo I.
4. A presente directiva não prejudica nem afecta as medidas, incluindo os requisitos de rotulagem, tomadas a nível comunitário ou nacional para proteger a saúde dos consumidores e dos trabalhadores e os seus locais de trabalho.
- (17) A presente directiva não é aplicável aos produtos vendidos para utilização exclusiva em instalações autorizadas nos termos da Directiva 1999/13/CE onde as medidas de limitação de emissões prevêem alternativas para se atingir uma redução equivalente de emissões de COV.

⁽¹⁾ JO L 85 de 29.3.1999, p. 1. Directiva com a redacção que lhe foi dada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 284 de 31.10.2003, p. 1).

⁽²⁾ JO L 42 de 23.2.1970, p. 1. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 2004/3/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 49 de 19.2.2004, p. 36).

⁽³⁾ JO L 184 de 17.7.1999, p.23 (Rectificação: JO L 269 de 19.10.1999, p. 45).

Artigo 2.º

Definições

Para efeitos da presente directiva, entende-se por:

1. «Autoridade competente», a ou as autoridades ou os organismos responsáveis, no quadro do dispositivo legal dos Estados-Membros, pelo cumprimento das obrigações decorrentes da presente directiva;
2. «Substância», um elemento químico e seus compostos, no estado natural ou produzido industrialmente, na forma sólida, líquida ou gasosa;
3. «Preparação», as misturas e soluções compostas por duas ou mais substâncias;
4. «Composto orgânico», um composto que contenha, pelo menos, o elemento carbono e um ou mais dentre os elementos hidrogénio, oxigénio, enxofre, fósforo, silício, azoto ou halogénio, com excepção dos óxidos de carbono e dos carbonatos e bicarbonatos inorgânicos;
5. «Composto orgânico volátil (COV)», um composto orgânico cujo ponto de ebulição inicial, à pressão normal de 101,3 kPa, seja inferior ou igual a 250 °C;
6. «Teor de COV», a massa de compostos orgânicos voláteis, expressa em gramas por litro (g/l), na formulação do produto pronto a utilizar. A massa de compostos orgânicos voláteis que, num dado produto, reage quimicamente durante a secagem, integrando-se no revestimento, não é considerada como fazendo parte do teor de COV;
7. «Solvente orgânico», um COV utilizado, isoladamente ou combinado com outros agentes, para dissolver ou diluir matérias-primas, produtos ou matérias residuais, como agente de limpeza para dissolver contaminantes, como meio de dispersão, para ajustamento da viscosidade ou da tensão superficial, como plastificante ou como conservante;
8. «Produto de revestimento», uma preparação, incluindo os solventes orgânicos ou as preparações que contenham os solventes orgânicos necessários à sua devida aplicação, utilizada para aplicar a uma superfície uma película com um efeito decorativo ou protector ou outro efeito funcional;
9. «Película», uma camada contínua resultante da aplicação de uma ou mais camadas de revestimento a um substrato;
10. «Produto de revestimento de base aquosa (BA)», um produto de revestimento cuja viscosidade seja ajustada por meio de água;
11. «Produto de revestimento de base solvente (BS)», um produto de revestimento cuja viscosidade seja ajustada por meio de um solvente orgânico;
12. «Colocação no mercado», a disponibilização a terceiros, a título oneroso ou gratuito. Para efeitos da presente directiva, a importação para o território aduaneiro comunitário é entendida como uma colocação no mercado.

Artigo 3.º

Requisitos

1. Os Estados-Membros devem garantir que os produtos enumerados no Anexo I só serão comercializados no seu território após as datas indicadas no Anexo II, se o respectivo teor de COV não exceder os valores-limite previstos no Anexo II e se cumprirem o disposto no artigo 4.º.

Para determinar a observância dos valores-limite de teor de COV previstos no Anexo II, devem ser utilizados os métodos analíticos indicados no Anexo III.

Em relação aos produtos enumerados no Anexo I, aos quais é necessário aditar os solventes ou outros componentes que contenham solventes para que o produto esteja pronto a utilizar, os valores-limite constantes do Anexo II devem ser aplicáveis ao teor de COV na formulação do produto pronto a utilizar.

2. Em derrogação do n.º 1, os Estados-Membros devem isentar do cumprimento dos requisitos supramencionados os produtos vendidos para utilização exclusiva numa actividade abrangida pela Directiva 1999/13/CE e executada numa instalação registada ou autorizada nos termos dos seus artigos 3.º e 4.º.

3. Para efeitos de restauro e manutenção de edifícios e veículos de colecção designados pelas autoridades competentes como sendo de especial valor histórico-cultural, os Estados-Membros podem conceder autorizações individuais de compra e venda, em quantidades rigorosamente limitadas, de produtos que não respeitem os valores-limite de COV previstos no Anexo II.

4. Os produtos abrangidos pela presente directiva que se demonstre terem sido produzidos antes das datas indicadas no Anexo II e não preencham os requisitos do n.º 1 podem ser colocados no mercado durante um período de 12 meses a contar da data de entrada em vigor dos requisitos aplicáveis aos produtos em questão.

*Artigo 4.º***Rotulagem**

Os Estados-Membros devem garantir que os produtos enumerados no Anexo I sejam rotulados aquando da sua colocação no mercado. O rótulo deve indicar:

- a) A subcategoria do produto e os valores-limite pertinentes de COV em g/l, referidos no Anexo II;
- b) O teor máximo de COV em g/l do produto pronto a utilizar.

*Artigo 5.º***Autoridade competente**

Os Estados-Membros devem designar uma autoridade competente responsável pelo cumprimento das obrigações previstas na presente directiva e informar a Comissão desse facto, até de 30 de Abril de 2005.

*Artigo 6.º***Controlo**

Os Estados-Membros devem estabelecer um programa de controlo do cumprimento da presente directiva.

*Artigo 7.º***Relatórios**

Os Estados-Membros devem apresentar relatórios sobre os resultados do programa de controlo, para demonstrar o cumprimento da presente directiva, bem como sobre as categorias e quantidades de produtos autorizados ao abrigo do n.º 3 do artigo 3.º. Os dois primeiros relatórios serão apresentados à Comissão 18 meses após as datas fixadas no Anexo II para o cumprimento dos valores-limite de COV; posteriormente, deve ser apresentado um relatório de cinco em cinco anos. A Comissão estabelecerá previamente, nos termos do n.º 2 do artigo 12.º, um modelo comum para a transmissão dos dados de controlo. Os dados anuais serão disponibilizados à Comissão a pedido desta.

*Artigo 8.º***Livre circulação**

Os Estados-Membros não devem, pela razões previstas na presente directiva, proibir, restringir ou impedir a colocação no

mercado dos produtos prontos a utilizar abrangidos pela presente directiva e que satisfaçam os requisitos nela previstos.

*Artigo 9.º***Avaliação**

A Comissão é convidada a apresentar ao Parlamento Europeu e ao Conselho:

1. Até 2008, um relatório baseado nos resultados da revisão a que se refere o artigo 10.º da Directiva 2001/81/CE. O relatório deve analisar:
 - a) O leque de possibilidades e o potencial da redução do teor de COV dos produtos não abrangidos pela presente directiva, incluindo os aerossóis para tintas e vernizes;
 - b) A possibilidade de introduzir uma nova (fase II) redução do teor de COV dos produtos de retoque de veículos;
 - c) Quaisquer novos elementos relativos ao impacto socioeconómico da aplicação da fase II prevista para as tintas e vernizes.

2. Até 30 meses após a data de aplicação dos valores-limite para o teor de COV do Anexo II, fase II, um relatório que tome especialmente em consideração os relatórios referidos no artigo 7.º e a eventual evolução tecnológica do fabrico de tintas, vernizes, e produtos de retoque de veículos. Esse relatório deverá analisar as possibilidades de reduzir o teor de COV dos produtos abrangidos pela presente directiva, incluindo a possível distinção entre tintas de interior e tintas de exterior das subcategorias d) e e) dos pontos 1.1 do Anexo I e A do Anexo II.

Estes relatórios serão acompanhados de eventuais propostas de alteração da presente directiva.

*Artigo 10.º***Sanções**

Os Estados-Membros determinam o regime de sanções aplicável em caso de violação das disposições nacionais adoptadas ao abrigo da presente directiva e tomam as medidas necessárias à sua aplicação. As sanções previstas devem ser eficazes, proporcionadas e dissuasivas. Os Estados-Membros devem notificar a Comissão dessas disposições até de 30 de Outubro de 2005, bem como de qualquer alteração posterior no mais breve prazo.

Artigo 11.º**Adaptação ao progresso técnico**

As alterações necessárias à adaptação do Anexo III ao progresso técnico são adoptadas pela Comissão nos termos do n.º 2 do artigo 12.º.

Artigo 12.º**Comité**

1. A Comissão é assistida pelo Comité instituído pelo artigo 13.º da Directiva 1999/13/CE, a seguir designado por «Comité».

2. Sempre que se faça referência ao presente número, são aplicáveis os artigos 5.º e 7.º da Decisão 1999/468/CE, tendo em conta o disposto no seu artigo 8.º.

O prazo previsto no n.º 6 do artigo 5.º da Decisão 1999/468/CE é de três meses.

3. O Comité aprovará o seu regulamento interno.

Artigo 13.º**Alteração da Directiva 1999/13/CE**

1. A Directiva 1999/13/CE é alterada do seguinte modo:

Na secção «Retoque de veículos» do Anexo I, é suprimido o seguinte travessão:

« o revestimento de veículos rodoviários definidos pela Directiva 70/156/CE, partes dos mesmos, efectuadas no contexto da reparação, conservação ou decoração de veículos fora das instalações de produção».

2. Não obstante o disposto no n.º 1, os Estados-Membros podem manter ou introduzir medidas nacionais para o controlo das emissões resultantes das actividades de retoque de veículos suprimidas do âmbito de aplicação da Directiva 1999/13/CE.

Artigo 14.º**Transposição**

1. Os Estados-Membros devem pôr em vigor as disposições legislativas, regulamentares e administrativas necessárias para dar cumprimento à presente directiva até de 30 de Outubro de 2005 e informar imediatamente a Comissão desse facto.

Quando os Estados-Membros adoptarem essas disposições, estas devem incluir uma referência à presente directiva ou ser dela acompanhadas aquando da sua publicação oficial. As modalidades dessa referência serão aprovadas pelos Estados-Membros.

2. Os Estados-Membros devem comunicar à Comissão o texto das disposições de direito interno que aprovarem nas matérias reguladas pela presente directiva, bem como um quadro de correspondência entre as disposições da presente directiva e as disposições nacionais aprovadas.

Artigo 15.º**Entrada em vigor**

A presente directiva entra em vigor no dia da sua publicação no *Jornal Oficial da União Europeia*.

Artigo 16.º**Destinatários**

Os Estados-Membros são os destinatários da presente directiva.

Feito em Estrasburgo, em 21 de Abril de 2004.

Pelo Parlamento Europeu

O Presidente

P. COX

Pelo Conselho

O Presidente

D. ROCHE

ANEXO I

ÂMBITO

1. Para efeitos da presente directiva, entende-se por tintas e vernizes os produtos enumerados nas subcategorias infra, com exclusão dos aerossóis. Trata-se de produtos de revestimento para aplicação em edifícios, seus remates e guarnições e estruturas associadas, para fins decorativos, funcionais e protectores.
 - 1.1. Subcategorias:
 - a) «Tintas mate para paredes e tectos interiores»: produtos de revestimento para aplicação em paredes e tectos interiores, com brilho $\leq 25@60^\circ$.
 - b) «Tintas brilhantes para paredes e tectos interiores»: produtos de revestimento para aplicação em paredes e tectos interiores, com brilho $> 25@60^\circ$.
 - c) «Tintas para paredes exteriores de substrato mineral»: produtos de revestimento para aplicação em paredes exteriores de alvenaria, tijolo ou estuque.
 - d) «Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira, metal ou plástico»: produtos de revestimento que formam uma película opaca, para aplicação em remates e painéis. Estes produtos destinam-se a substratos de madeira, metal ou plástico. Esta subcategoria inclui subcapas e produtos de revestimento intermédios.
 - e) «Vernizes e lasures para remates interiores/exteriores»: produtos de revestimento que formam uma película transparente ou semi-opaca, para aplicação em remates de madeira, metal ou plástico com fins decorativos e protectores. Nesta subcategoria estão incluídas as lasures opacas; produtos de revestimento que formam uma película opaca, para decoração e protecção da madeira contra a intempérie, conforme definido na norma EN 927-1, na categoria semi-estável.
 - f) «Lasures com poder de enchimento mínimo»: lasures que, de acordo com a norma EN 927-1:1996, formam uma película de espessura média inferior a $5\mu\text{m}$ quando ensaiadas pelo método 5A da norma ISO 2808:1997.
 - g) «Primários»: produtos de revestimento com propriedades selantes e/ou isolantes para utilização em madeira ou paredes e tectos.
 - h) «Primários fixadores»: produtos de revestimento destinados a estabilizar as partículas livres de substratos, a conferir propriedades hidrófobas e/ou a proteger a madeira contra o azulamento.
 - i) «Produtos de revestimento de alto desempenho monocomponente»: produtos de alto desempenho à base de material que forma película, para aplicações com funções especiais, nomeadamente capa primária ou de acabamento para plásticos, capa primária para substratos ferrosos ou metais reactivos como o zinco e o alumínio, acabamento anticorrosão, revestimento de pisos, incluindo de madeira e cimento, resistência aos graffiti, retardamento da chama e preservação das normas de higiene da indústria alimentar e dos serviços de saúde.
 - j) «Produtos de revestimento de alto desempenho bicomponente»: produtos para as mesmas utilizações dos anteriores, com um segundo componente (e.g. aminas terciárias) adicionado antes da aplicação.
 - k) «Produtos de revestimento multicolor»: produtos destinados a conferir efeitos a dois tons ou policromáticos à primeira aplicação.
 - l) «Produtos de revestimento de efeito decorativo»: produtos destinados a conferir efeitos estéticos especiais a substratos pré-pintados especialmente preparados ou bases, subsequentemente tratados com vários instrumentos durante a fase de secagem.
2. Para efeitos da presente directiva, entende-se por produtos de retoque de veículos os produtos referidos nas subcategorias infra. São utilizados para o revestimento de veículos rodoviários, tal como definido na Directiva 70/156/CEE, ou de parte deles, efectuado no âmbito de uma reparação, conservação ou decoração de veículo fora das instalações de produção.

2.1. Subcategorias:

- a) «Produtos de preparação e limpeza»: produtos destinados a remover revestimentos antigos ou ferrugem mecânica ou quimicamente ou a conferir uma base adequada para a aplicação de novos produtos de revestimento.
 - i) Produtos de preparação, incluem produtos de aplicação prévia (um produto para limpeza de pistolas (de aplicadores tipo pistola e outros equipamentos), decapantes, desengordurantes (nomeadamente do tipo anti-estático para plástico) e remotores de silicone.
 - ii) Pré-detergente: um produto de limpeza para eliminar as impurezas superficiais no processo de preparação e previamente à aplicação dos produtos de revestimento.
 - b) «Enchedores e betumes»: compostos densos para aplicação com pulverizador ou à espátula, destinados a eliminar imperfeições superficiais profundas previamente à aplicação do aparelho.
 - c) «Primário»: qualquer produto de revestimento para aplicação em metal nu ou acabamentos existentes, destinado a proporcionar protecção contra a corrosão previamente à aplicação de um primário aparelho.
 - i) «Aparelho»: qualquer produto de revestimento para aplicação imediata, prévia ao acabamento, com o fim de promover a resistência à corrosão, assegurar a aderência do acabamento e possibilitar a formação de uma superfície uniforme por eliminação de imperfeições superficiais menores.
 - ii) «Primários condicionadores»: produtos de revestimento para aplicação como capa primária, nomeadamente promotores de aderência, selantes, betumes, subcapas, primários para plástico, enchedores de aplicação molhado sobre molhado, sem precisão de lixa e enchedores pulverizáveis.
 - iii) «Pré-primário»: qualquer produto de revestimento que contenha, pelo menos, 0,5 % em massa de ácido fosfórico, para aplicação directa em superfícies de metal nu com o fim de promover a resistência à corrosão e a aderência; produtos de revestimento utilizados como primários soldáveis e soluções mordentes para galvanizados e zinco.
 - d) «Acabamento»: qualquer produto de revestimento pigmentado para aplicação em monocamada ou base polícamada, destinado a conferir brilho e durabilidade. Inclui todos os produtos de acabamento, como as bases e os vernizes de acabamento:
 - i) «Base»: um produto de revestimento pigmentado destinado a conferir a cor ou o efeito óptico desejado, mas não o brilho ou a resistência superficial do esquema de pintura.
 - ii) «Verniz de acabamento»: um produto de revestimento transparente destinado a conferir o brilho final e as propriedades de resistência do esquema de pintura.
 - e) «Acabamentos especiais»: produtos de revestimento para aplicação como acabamentos com propriedades especiais, como efeito metalizado ou nacarado à primeira demão, capa de alto desempenho de cor homogénea ou transparente (e.g. vernizes de acabamento anti-riscos fluorados), base reflectora, acabamento texturado (e.g. martelado), revestimento anti-derrapante, selante para a parte inferior das carroçarias, revestimento anti-gravilha, «acabamento interior»; e aerossóis.
-

ANEXO II

A. TEOR MÁXIMO DE COV PARA AS TINTAS E VERNIZES

	Subcategoria de produtos	Tipo	Fase I (g/l (*)) (a partir de 1.1.2007)	Fase II (g/l (*)) (a partir de 1.1.2010)
a	Tintas mate para paredes e tectos interiores (brilho <25@60°)	BA	75	30
		BS	400	30
b	Tintas brilhantes para paredes e tectos interiores (brilho >25@60°)	BA	150	100
		BS	400	100
c	Tintas para paredes exteriores de substrato mineral	BA	75	40
		BS	450	430
d	Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira ou metal	BA	150	130
		BS	400	300
e	Vernizes e lasures para remates interiores/exteriores, incluindo lasures opacas	BA	150	130
		BS	500	400
f	Lasures com poder de enchimento mínimo para interiores e exteriores	BA	150	130
		BS	700	700
g	Primários	BA	50	30
		BS	450	350
h	Primários fixadores	BA	50	30
		BS	750	750
i	Produtos de revestimento de alto desempenho monocomponente	BA	140	140
		BS	600	500
j	Produtos de revestimento reactivos de alto desempenho bicomponente para utilizações finais específicas, nomeadamente em pisos	BA	140	140
		BS	550	500
k	Produtos de revestimento multicolor	BA	150	100
		BS	400	100
l	Produtos de revestimento de efeito decorativo	BA	300	200
		BS	500	200

(*) g/l no produto pronto a utilizar

B. TEOR MÁXIMO DE COV PARA OS PRODUTOS DE RETOQUE DE VEÍCULOS

	Subcategoria de produtos	Produtos de revestimento	COV (g/l ^(*)) (1.1.2007)
a	Produtos de preparação e limpeza	Produtos de preparação	850
		Pré-detergente	200
b	Enchedor e betume	Todos os tipos	250
c	Primários	Aparelhos e Primários condicionadores	540
		Pré-primários	780
d	Acabamentos	Todos os tipos	420
e	Acabamentos especiais	Todos os tipos	840

(*) g/l no produto pronto a utilizar. Excepto para a subcategoria a) o teor de água do produto pronto a utilizar não deve ser tomado em consideração.

ANEXO III

MÉTODOS REFERIDOS NO N.º 1 DO ARTIGO 3.º

Parâmetro	Unidade	Tese	
		Método	Data de publicação
Teor de COV	g/l	ISO 11890-2	2002
Teor de COV quando estiverem presentes diluentes reactivos	g/l	ASTMD 2369	2003

ANEXO F – Valor do MIR de diversas substâncias usadas como solventes

- **Substâncias puras**

Substância	MIR (g/g)	Substância	MIR (g/g)
m-Xileno	10,61	Butano	1,33
o-Xileno	7,49	Heptano	1,28
1,2,4 - Trimetilbenzeno	7,18	Acetato de etil glicol	1,18
Metil isobutil cetona (MIBK)	4,31	Acetato de amila	0,96
p-Xileno	4,25	Dimetil éter	0,93
Tolueno	3,97	Aguarrás desodorizada	0,91
1-Butanol	3,34	Acetato de n-butila	0,89
Etilglicol	3,19	Texanol	0,89
Metil propil cetona	3,07	Acetato de propila	0,87
Etil benzeno	2,79	Metanol	0,71
Propilenoglicol	2,75	Álcool isopropílico	0,71
1-Propanol	2,74	Diacetona álcool	0,68
Etanol	1,69	Acetato de isobutila	0,67
Ciclohexanona	1,61	Acetato de etila	0,64
2-Butanol	1,60	Acetona	0,43
Pentano	1,54	Acetato de t-butila	0,22
Metil etil cetona (MEK)	1,49	PCBTF	0,11
Hexano	1,45	Acetato de metila	0,07
Isobutano	1,35		

Fonte: EUA, 2008

- Misturas de hidrocarbonetos

Ponto de Ebulição (°C)	Composição	MIR (g/g)
27-96	Alcanos (< 2% Aromáticos)	2.08
	N- e Iso-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	1.59
	Ciclo-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	2.52
	Alcanos (2 a < 8% Aromáticos)	2.24
	Alcanos (8 a 22% Aromáticos)	2.56
>96–171	Alcanos (< 2% Aromáticos)	1.41
	N- e Iso-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	1.17
	Ciclo-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	1.65
	Alcanos (2 a < 8% Aromáticos)	1.62
	Alcanos (8 a 22% Aromáticos)	2.03
>171–238	Alcanos (< 2% Aromáticos)	0.91
	N- e Iso-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	0.81
	Ciclo-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	1.01
	Alcanos (2 a < 8% Aromáticos)	1.21
	Alcanos (8 a 22% Aromáticos)	1.82
>238–304	Alcanos (< 2% Aromáticos)	0.57
	N- e Iso-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	0.51
	Ciclo-Alcanos ($\geq 90\%$ e < 2% Aromáticos)	0.63
	Alcanos (2 a < 8% Aromáticos)	0.88
	Alcanos (8 a 22% Aromáticos)	1.49

Fonte: EUA, 2008

ANEXO G – Lista de preços dos compostos usados nas formulações de sistemas solventes

Solvente	Preço (US\$/t)
Ethylene glycol monoethyl ether	2550
1-Butanol	1821
o-Xylene	1064
AB-9	1100 ¹
Toluene	972
Ethyl Glycol acetate	2900
Ethanol	1200
Ethyl acetate	1418
n-Butyl acetate	1149
Alifáticos	995
Aguarrás	1150
Diacetona Álcool	1800

1 Preço estimado a partir dos preços dos aromáticos

Fonte: ICIS, 2008; PLATTS, 2008